Le cours de physique de

FEYNMAN

mécanique quantique

Feynman/Leighton/Sands

Préface de **Goéry Delacôte**
Faculté des Sciences de Paris

Version française de **B. Équer**
Collège de France, Paris
P. Fleury
École Polytechnique, Paris

Coordination de **F. Müller**
CERN, Genève

DUNOD

Préface à l'édition française

Dans la préface qu'il a rédigée pour ses cours de physique, Richard P. Feynman se plaint de ne pas avoir obtenu de réaction de la part de ses étudiants lorsqu'il donnait son cours.

A l'époque, il lui était peut-être difficile de connaître les réactions de l'ensemble de ses étudiants. Mais aujourd'hui, seize ans après, on peut dire que ces cours ont eu un très large succès, tant aux Etats-Unis, que dans de nombreux pays étrangers. Cela se traduit en particulier par la très grande diffusion des ouvrages, qui tantôt en langue anglaise, tantôt en édition bilingue, rassemblaient l'ensemble de ses cours.

Pourquoi un succès d'une telle ampleur?

Il y a d'abord le fait que Richard Feynman s'intéresse à toute la physique, ne se limitant pas à quelques domaines bien classiques et traditionnellement enseignés. Il n'hésite pas, au contraire, à aborder des secteurs de physique plus modernes, plus nouveaux, ou davantage liés à des applications récentes. La météorologie, la physique de la foudre, l'astrophysique, la physique des particules élémentaires, la physique des semi-conducteurs et du magnétisme des solides, etc... font toutes l'objet de chapitres ou de paragraphes dans les cours de Richard Feynman. C'est ainsi qu'il parvient à nous donner une idée simple, précise et enthousiasmante de ce qu'est la physique d'aujourd'hui, sans négliger ses fondements les plus traditionnels.

La deuxième raison de cet énorme succès est le style d'approche de la physique que Feynman présente dans ses cours. A aucun moment, l'outillage mathématique ne vient entraver la compréhension des phénomènes physiques. Bien au contraire, cet outillage est conçu pour répondre aux problèmes que se pose le physicien. Il en résulte que le lecteur de ce livre découvre à la fois les grands problèmes de physique et les outils mathématiques indispensables pour les résoudre le plus simplement possible.

Une troisième raison du succès me paraît être l'aspect très personnalisé de cet enseignement où l'on peut voir, tout au long des lignes, la pensée personnelle de Richard Feynman s'exprimer en un perpétuel jaillissement. C'est ce contact pour ainsi dire direct avec un physicien en train d'élaborer sa propre pensée qui nous paraît être un des apports les plus féconds de ses

cours. Comme celle d'Einstein, la pensée de Feynman, lui aussi un des grands physiciens de notre temps, est souvent de nature qualitative, s'appuyant sur des images et des analogies. Il nous semble que ces textes restituent, pour une large part, cette manière de penser, si riche et si féconde qu'elle mérite d'être donnée en exemple à toute personne qui veut découvrir ce qu'est la physique.

Nous sommes donc particulièrement heureux, au moment où, en France, l'enseignement de la physique se voit transformé en profondeur au niveau des lycées et collèges, après l'avoir été dans les universités et grandes écoles, de pouvoir à nouveau disposer d'une édition en langue française des cours de physique de Richard Feynman. Cette réforme, en particulier celle qui concerne l'enseignement de la physique aux jeunes élèves, à un niveau d'introduction, met en effet l'accent sur l'approche à la fois qualitative et expérimentale de la physique. Elle tend à dégager du piège des mathématiques un enseignement de physique ayant ainsi retrouvé sa véritable dimension.

C'est donc le moment de lire ou de relire Feynman. Cette relecture n'est non seulement jamais lassante, mais source chaque fois d'idées nouvelles. Elle sera sûrement utile à tous ceux qui, dans notre pays, auront la tâche d'assurer ce nouvel enseignement de physique à un public jeune et très motivé.

G. DELACÔTE
Professeur de Physique
Université Paris VII
avril 1979

Préface de Feynman

Voici les cours de physique que j'ai donnés l'année dernière et l'année précédente aux élèves de première et de deuxième année de l'université de Caltech. Ces cours ne rapportent pas mots pour mots ce qui fut dit — ils ont été édités quelquefois dans leur intégralité et quelquefois un peu moins. Ces leçons ne forment qu'une partie du cours complet. Tout le groupe des 180 étudiants se rassemblait dans une grande salle de cours, deux fois par semaine, pour écouter ces cours et puis se divisait en petits groupes de 15 à 20 étudiants dans des sections de travaux dirigés sous la direction d'un assistant. Il y avait de plus une séance de laboratoire une fois par semaine.

Le problème particulier que nous avons essayé de résoudre avec ces leçons était de maintenir l'intérêt des étudiants, très enthousiastes et assez brillants, qui venaient de sortir des écoles secondaires et rentraient à Caltech. Ils avaient entendu beaucoup de choses sur les aspects intéressants et excitants de la physique — la théorie de la relativité, la mécanique quantique et d'autres idées modernes. Après avoir suivi deux années de nos cours précédents, beaucoup se seraient sentis découragés parce qu'on ne leur aurait présenté que très peu d'idées modernes grandes et nouvelles. Ils auraient étudié les plans inclinés, l'électrostatique, etc., et au bout de deux ans cela est passablement ridicule. Le

problème était de savoir si, oui ou non, nous pouvions faire un cours qui pourrait ménager les étudiants les plus en avance et les plus enthousiastes en maintenant leur enthousiasme.

Les cours qui suivent ici ne sont pas du tout considérés comme un survol, mais sont très sérieux. J'ai pensé les adresser à ceux qui étaient les plus intelligents de la classe et je fis en sorte, dans la mesure du possible, que même l'étudiant le plus intelligent ne fut pas capable de saisir complètement tout ce qui se trouvait dans les cours — en suggérant un développement des idées et des concepts dans diverses directions s'écartant de la principale ligne d'attaque. Pour cette raison, j'ai essayé avec beaucoup d'attention de rendre les énoncés aussi précis que possible, d'indiquer dans chaque cas l'endroit où les équations et les idées trouvaient leur place dans l'ensemble de la physique et comment — lorsqu'ils en apprendraient davantage — les choses se modifieraient. J'ai pensé également que pour de tels étudiants, il est important d'indiquer ce qu'ils doivent — s'ils sont suffisamment intelligents — être capables de comprendre par déduction de ce qui a été dit précédemment et ce qui est introduit comme quelque chose de nouveau. Lorsque de nouvelles idées apparaissaient, j'ai essayé soit de les déduire, quand on pouvait le faire, ou d'expliquer que *c'était* une nouvelle idée qui ne s'exprimait pas en fonction des choses qu'ils avaient apprises jusqu'alors, qu'on ne pouvait pas la démontrer — mais qu'elle était simplement ajoutée.

Pour le début de ces cours, j'ai supposé que l'étudiant connaissait certaines choses en science lorsqu'il sortait de l'école secondaire — des choses telles que l'optique géométrique, les idées de chimie élémentaire, etc. Je n'ai pas vu qu'il y ait de raison particulière pour faire les cours dans un ordre défini au sens où je ne me serais pas permis de mentionner une chose jusqu'au moment où je serais prêt à la discuter en détail. Il y a de nombreuses références à des choses à venir, sans discussions complètes. Ces discussions plus complètes venaient plus tard, lorsque la préparation était plus avancée. Des exemples en sont les discussions de l'induction et des niveaux d'énergie qui sont introduits une première fois d'une manière très qualitative et sont plus tard développés plus complètement.

En même temps que je m'efforçais d'intéresser les étudiants les plus actifs, je voulais également prendre soin de ceux pour lesquels les applications marginales et ces feux d'artifices supplémentaires sont simplement inquiétants et dont on ne peut attendre qu'ils apprennent la totalité du matériau dans chaque leçon. Pour de tels étudiants, je souhaitais qu'il y ait au moins un noyau central, une ossature, qu'ils *puissent* acquérir. Même s'ils ne comprenaient pas tout dans une leçon, j'espérais qu'ils ne se décourageraient pas. Je ne m'attendais pas à ce qu'ils comprennent tout, mais seulement les caractéristiques centrales et les traits les plus directs. Il fallait bien sûr une certaine intelligence de leur part pour voir quels sont les théorèmes centraux, les idées centrales et quelles sont les issues latérales plus avancées et les applications qu'ils pouvaient ne comprendre que dans les années à venir.

J'ai rencontré une difficulté sérieuse en donnant ces cours: selon la manière dont le cours était donné, il n'y avait aucune expression en retour venant des étudiants vers celui qui donnait le cours, pour indiquer comment les leçons étaient assimilées. Ceci est en effet une difficulté très sérieuse et je ne sais pas effectivement quelle est la qualité de ces cours. L'ensemble était essentiellement une expérience. Et si je devais le refaire je ne le ferais pas de la même manière — j'espère que je *n'aurai pas* à le refaire! Je pense, cependant, que les choses se sont bien passées, pour autant que la physique soit concernée, durant la première année.

Pendant la deuxième année je ne fus pas aussi satisfait. Dans la première partie du

cours traitant de l'électricité et du magnétisme, je n'ai pu considérer aucune manière réellement unique ou différente de les traiter — n'importe quelle autre manière qui serait particulièrement plus excitante que la manière habituelle de présentation. Aussi je pense que je n'ai pas apporté beaucoup dans ces cours sur l'électricité et le magnétisme. Je pensais initialement continuer à la fin de la deuxième année après l'électricité et le magnétisme, en donnant quelques cours supplémentaires sur les propriétés des matériaux, mais essentiellement en insistant sur des choses telles que les modes fondamentaux, les solutions de l'équation de diffusion, les systèmes vibratoires, les fonctions orthogonales, etc., développant les premières étapes de ce qu'on appelle habituellement « les méthodes mathématiques de la physique ». A y repenser, je considère que si je devais le refaire, je reviendrais à cette idée initiale. Mais comme il n'était pas prévu que je donnerais à nouveau ces leçons, on suggéra que cela serait une bonne idée que d'essayer — de présenter une introduction de la mécanique quantique — ce que vous trouverez au volume 3.

Il est parfaitement clair que les étudiants qui s'orienteront vers la physique peuvent attendre jusqu'à leur troisième année pour étudier la mécanique quantique. D'un autre côté l'argument fut avancé que nombreux étaient les étudiants dans notre cours qui étudiaient la physique comme un bagage qui pourrait servir de complément à leurs préoccupations fondamentales dans d'autres domaines. Et la manière habituelle de traiter la mécanique quantique rend ce sujet presque inaccessible pour la plus grande partie des étudiants, parce qu'il leur faut trop longtemps pour l'apprendre. De plus, dans ses applications réelles, spécialement dans ses applications les plus complexes telles que dans les techniques électriques et la chimie — le mécanisme complet de l'approche par l'équation différentielle n'est pas effectivement utilisé. Aussi j'ai essayé de décrire les principes de mécanique quantique d'une manière qui ne nécessite pas que l'on connaisse d'abord les mathématiques des équations différentielles partielles. Je pense que, même pour un physicien, c'est une chose intéressante à essayer — que de présenter la mécanique quantique de cette manière renversée — pour plusieurs raisons qui peuvent être apparentes dans les cours eux-mêmes. Cependant je pense que l'expérience, dans la partie de mécanique quantique, ne fut pas complètement un succès — pour une large part parce que je n'ai pas eu, à la fin, suffisamment de temps (j'aurais dû, par exemple, faire trois ou quatre cours en plus, de manière à traiter plus complètement des sujets tels que les bandes d'énergie et la dépendance spatiale des amplitudes). De plus je n'avais jamais auparavant présenté ce sujet de cette manière, ce qui fait que l'absence de réaction en retour fut particulièrement sérieuse. Je pense maintenant que la mécanique quantique devrait être enseignée plus tardivement. Il se peut que j'aie un jour la chance de le refaire. Alors je le ferai correctement.

La raison pour laquelle il n'y a pas de cours sur la manière dont on résoud les problèmes est qu'il y avait des sections de travaux dirigés. Bien que j'ai mis dans trois cours, en première année, ce qu'il faut savoir pour résoudre les problèmes, ceci n'est pas inclus ici. Il y avait également un cours sur le guidage par inertie qui se situe certainement après les cours sur les systèmes en rotation mais qui fut malheureusement omis. Les cinquième et sixième cours sont en réalité dus à Matthew Sands, car j'étais absent à cette époque.

La question est bien sûr de savoir comment cette expérience a réussi. Mon propre point de vue — qui cependant ne semble pas être partagé par la plus grande partie des personnes qui ont travaillé avec les étudiants — est pessimiste. Je ne pense pas que j'ai réellement bien travaillé avec les étudiants. Lorsque je considère la manière dont la majorité des étudiants traitaient les problèmes aux examens, je pense que le système est un échec. Bien entendu, mes amis m'ont fait remarquer qu'il y avait une ou deux douzaines d'étudiants qui — d'une manière très surprenante — comprenaient presque tous les cours et qui étaient très actifs, travaillant avec le contenu de ces leçons et se préoccupant des

divers points d'une manière intéressée et passionnée. Ceux-ci ont maintenant, je le pense, un bagage fondamental de première qualité en physique — et ils sont après tout ceux auxquels je désirais m'adresser. Mais alors, « la puissance de l'instruction est rarement de grande efficacité à l'exception de ces dispositions heureuses où elle est pratiquement superflue » (Gibbons).

Toutefois je ne désirais laisser aucun étudiant complètement en arrière, comme peut-être je l'ai fait. Je pense qu'une manière par laquelle nous pourrions aider davantage les étudiants, serait de faire plus d'efforts pour développer un ensemble de problèmes qui permettraient d'élucider certaines des idées dans les cours. Les problèmes donnent une bonne occasion d'utiliser les matériaux des leçons et de rendre plus réalistes, plus complètes et plus ancrées dans les esprits, les idées qui ont été exposées.

Je pense cependant qu'il n'y a aucune solution à ce problème d'éducation autre que de réaliser que le meilleur enseignement ne peut être obtenu que lorsqu'il y a une relation directe et individuelle entre un étudiant et un bon professeur — une situation dans laquelle l'étudiant discute les idées, pense sur les choses et parle des choses. Il est impossible d'en apprendre beaucoup simplement en assistant à un cours ou même simplement en faisant les problèmes qui sont demandés. Mais à notre époque moderne nous avons tellement d'étudiants à enseigner qu'il nous faut essayer de trouver quelques substituts à l'idéal. Peut-être mes cours pourront-ils apporter une certaine contribution. Peut-être, ça et là où se trouvent en nombre restreint des enseignants et des étudiants, pourront-ils tirer un peu d'inspiration ou quelques idées de ces cours. Peut-être auront-ils du plaisir à les lire et à y réfléchir ou à essayer de pousser plus loin le développement de certaines de ces idées.

RICHARD P. FEYNMAN

Introduction

Ce grand triomphe de la physique du vingtième siècle qu'est la mécanique quantique date maintenant de près de 40 ans, et pourtant le cours d'introduction à la physique que nous donnons en général à nos étudiants (ou tout au moins à la plupart) ne contient guère qu'une allusion fortuite à cette partie centrale de notre connaissance du monde physique. Nous devrions faire mieux pour eux. Ces leçons constituent une tentative pour que les idées fondamentales et essentielles de la mécanique quantique soient présentées d'une façon, espérons-le, compréhensible. La méthode d'approche que vous trouverez ici est nouvelle, particulièrement pour le cours de deuxième année, et nous l'avons considérée surtout comme une expérience.

Toutefois, étant donné la facilité avec laquelle une partie des étudiants y ont répondu, je crois que l'expérience a été un succès. Bien sûr, il y a place pour des améliorations, qui viendront avec davantage d'expérience de l'enseignement. Ce que vous trouverez ici, c'est le compte rendu de la première expérience.

Pendant les deux années – de septembre 1961 à mai 1963 – que durèrent les leçons de Feynman pour le cours d'introduction à la physique à l'Institut de technologie de Californie, les concepts de la physique quantique furent introduits chaque fois qu'ils étaient nécessaires pour la compréhension des phénomènes. En plus, les douze dernières leçons de la deuxième année furent consacrées à une introduction plus cohérente aux concepts de la mécanique quantique. Mais, lorsque les leçons approchèrent de leur fin, il devint clair que le temps disponible pour la mécanique quantique n'était pas suffisant. En préparant le cours, nous découvrions continuellement que d'autres sujets importants et intéressants pouvaient être traités avec les outils élémentaires que nous avions développées. Nous craignions aussi que le traitement de la fonction d'onde de Schrödinger à la douzième leçon fût trop peu développé pour permettre aux étudiants de suivre les traitements plus conventionnels de beaucoup de livres. Nous avons donc décidé de compléter la série par sept leçons supplémentaires, qui furent données à la classe de 2e année en mai 1964. Ces leçons englobaient, en les élargissant quelque peu, les sujets traités dans les leçons précédentes.

Dans ce volume, nous avons rassemblé les leçons des deux années, en en modifiant quelque peu l'ordre. De plus, deux leçons originellement données à la classe de première

année comme introduction à la physique quantique et qui formaient les chapitres 37 et 38 du volume I, constituent maintenant les deux premiers chapitres du présent volume, de façon à en faire un ensemble cohérent, relativement indépendant des deux premiers volumes. Quelques notions sur la quantification des moments cinétiques, (y compris une discussion de l'expérience de Stern et Gerlach) avaient été introduites dans les chapitres 34 et 35 du volume II, et nous les avons supposées acquises: toutefois, pour la commodité de ceux qui ne disposent pas de ce volume, ces deux chapitres sont reproduits ici en appendice. Dans cet ensemble de leçons, nous essayons de clarifier dès le début les caractéristiques les plus fondamentales et les plus générales de la mécanique quantique. Les premières leçons s'attaquent directement aux notions d'amplitudes de probabilité, d'interférence d'amplitudes, à la notion abstraite d'état et à la superposition et la résolution des états – et la notation de Dirac est utilisée dès le début. Dans chaque cas, les idées sont introduites par une discussion détaillée d'exemples spécifiques – de façon à rendre les idées physiques aussi concrètes que possible. La dépendance en fonction du temps des systèmes formés d'états d'énergie définie vient ensuite, avec application immédiate des idées physiques à l'étude des systèmes à deux états. Une discussion détaillée du maser à ammoniac permet d'introduire l'absorption du rayonnement et les transitions induites. Les leçons se poursuivent par l'étude de systèmes plus complexes, conduisant à la discussion du mouvement des électrons dans un cristal et à un traitement assez complet de la théorie quantique du moment cinétique. Notre introduction à la mécanique quantique se termine au chapitre 20 par une discussion de la fonction d'onde de Schrödinger, de son équation différentielle et de la solution dans le cas de l'atome d'hydrogène.

Le dernier chapitre de ce volume n'est en principe pas une partie du cours. C'est un « séminaire » sur la superconductivité, qui est présenté, dans le même esprit que certaines leçons récréatives des deux premiers volumes, dans l'intention de donner aux étudiants une idée plus large des rapports entre ce qu'ils ont appris et la physique en général. L'« épilogue » de Feynman constitue le point d'orgue de cette série de trois volumes.

Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction du premier volume, ces leçons n'étaient qu'une partie d'un projet de développement d'un nouveau cours d'introduction, projet réalisé à l'Institut de technologie de Californie sous la supervision du comité de prévision du cours de physique (Robert Leighton, Victor Neher, et Matthew Sands). Ce projet a été rendu possible par un don de la Fondation Ford. De nombreuses personnes ont participé à la préparation technique de ce volume: Marylou Clayton, Julie Curcio, James Hartle, Tom Harvey, Martin Israel, Patricia Preuss, Fanny Warren, et Barbara Zimmerman. Les professeurs Gerry Neugebauer et Charles Wilts ont grandement contribué à la précision et à la clarté de l'exposé en relisant soigneusement une grande partie du manuscrit.

Mais, avant tout, c'est Richard Feynman qui nous raconte ici la mécanique quantique. Notre travail n'aura pas été inutile si nous avons pu communiquer à d'autres ne serait-ce qu'un peu de l'excitation intellectuelle qui fut la nôtre en voyant les idées développées dans ses leçons de physique – sur le vif.

Décembre 1964 MATTHEW SANDS

Table des matières

Chapitre 1 Le comportement quantique

1–1 Mécanique atomique 1
1–2 Une expérience avec des balles de fusil 2
1–3 Une expérience avec des ondes 4
1–4 Une expérience avec des électrons 5
1–5 Interférences des ondes d'électrons 7
1–6 En observant les électrons 8
1–7 Premiers principes de mécanique quantique 13
1–8 Le principe d'incertitude 14

Chapitre 2 La relation entre les points de vue ondulatoire et corpusculaire

2–1 Amplitudes des ondes de probabilité 16
2–2 Mesures de position et d'impulsion 17
2–3 Diffraction par un cristal 21
2–4 La taille d'un atome 24
2–5 Niveaux d'énergie 26
2–6 Implications philosophiques 27

Chapitre 3 Amplitudes de probabilité

3–1 Lois de combinaison des amplitudes 31
3–2 Interférences obtenues avec deux fentes 36
3–3 Diffusion par un cristal 39
3–4 Particules identiques 43

Chapitre 4 Particules identiques

4–1 Particules de Bose et particules de Fermi 48
4–2 États à deux particules de Bose 51
4–3 États à n particules de Bose 55
4–4 Émission et absorption de photons 57
4–5 Le spectre du corps noir 59
4–6 L'hélium liquide 65
4–7 Le principe d'exclusion 66

Chapitre 5 Spin un

5–1 Filtrage des atomes avec un appareil de Stern-Gerlach . . . 71
5–2 Expériences avec des atomes filtrés 77
5–3 Filtres de Stern-Gerlach en série 79
5–4 États de base 81
5–5 Amplitudes en interférences 84
5–6 La machinerie de la mécanique quantique 87
5–7 Transformation dans une base différente 90
5–8 Autres situations 92

Chapitre 6 Spin un demi

6–1 Transformation des amplitudes 94
6–2 Transformation dans un système de coordonnées ayant subi une rotation 97
6–3 Rotations autour de l'axe z 101
6–4 Rotations de 180° et de 90° autour de y 105
6–5 Rotations autour de x 109
6–6 Rotations quelconques 111

Chapitre 7 La dépendance des amplitudes en fonction du temps

7–1 Atomes au repos; états stationnaires 115
7–2 Mouvement uniforme 118
7–3 Énergie potentielle; conservation de l'énergie 122
7–4 Forces; la limite classique 127
7–5 La « précession » d'une particule de spin un demi 129

Chapitre 8 La matrice hamiltonienne

8–1 Amplitudes et vecteurs 134
8–2 Décomposition des vecteurs d'état 136
8–3 Quels sont les états de base du monde? 140
8–4 Comment les états évoluent dans le temps 142
8–5 La matrice hamiltonienne 146
8–6 La molécule d'ammoniac 147

Chapitre 9 Le maser à ammoniac

9–1 Les états de la molécule d'ammoniac 153
9–2 La molécule dans un champ électrique statique 158
9–3 Transitions dans un champ dépendant du temps 164
9–4 Transitions à la résonance 167
9–5 Transitions hors de la résonance 170
9–6 L'absorption de la lumière 171

Chapitre 10 Autres systèmes à deux états

10–1 L'ion d'hydrogène moléculaire 174

10–2 Les forces nucléaires 181
10–3 La molécule d'hydrogène 184
10–4 La molécule de benzène 187
10–5 Les colorants 190
10–6 Le hamiltonien d'une particule de spin un demi dans un champ magnétique 191
10–7 L'électron avec spin dans un champ magnétique 194

Chapitre 11 Autres systèmes à deux états

11–1 Les matrices de spin de Pauli 199
11–2 Les matrices de spin en tant qu'opérateurs 205
11–3 La solution des équations à deux états 209
11–4 Les états de polarisation du photon 211
11–5 Le méson K de charge nulle 216
11–6 Généralisation aux systèmes à N états 227

Chapitre 12 La structure hyper-fine de l'hydrogène

12–1 Les états de base d'un système fait de deux particules de spin un demi 232
12–2 Le hamiltonien pour l'état d'énergie le plus bas de l'hydrogène 235
12–3 Les niveaux d'énergie 241
12–4 L'effet Zeeman 244
12–5 Les états en présence d'un champ magnétique 248
12–6 La matrice de projection pour un spin un 251

Chapitre 13 Propagation dans un réseau cristallin

13–1 États d'un électron dans un réseau à une dimension 256
13–2 États d'énergie définie 260
13–3 États qui varient avec le temps 264
13–4 Un électron dans un réseau à trois dimensions 266
13–5 Autres états dans un réseau 267
13–6 Diffusion par les imperfections dans un cristal 269
13–7 Capture par une imperfection d'un réseau 272
13–8 Amplitudes de diffusion et états liés 273

Chapitre 14 Les semi-conducteurs

14–1 Électrons et trous dans les semi-conducteurs 275
14–2 Semi-conducteurs impurs 281
14–3 L'effet Hall 284
14–4 Jonctions de semi-conducteurs 286
14–5 Redressement du courant à une jonction de semi-conducteurs . 290
14–6 Le transistor 292

Chapitre 15 L'approximation des particules indépendantes

15–1 Les fonctions d'onde de spins 295
15–2 Les fonctions d'onde à deux spins 300
15–3 Les particules indépendantes 302
15–4 La molécule de benzène 304
15–5 D'autres exemples de chimie organique 309
15–6 Autres utilisations de l'approximation 314

Chapitre 16 Variation des amplitudes avec la position

16–1 Les amplitudes le long d'une droite 316
16–2 La fonction d'onde 321
16–3 Les états de moment défini 324
16–4 Normalisation des états en x 327
16–5 L'équation de Schrödinger 330
16–6 Les niveaux d'énergie quantifiés 334

Chapitre 17 Symétrie et lois de conservation

17–1 La symétrie 339
17–2 Symétrie et conservation 343
17–3 Les lois de conservation 348
17–4 La lumière polarisée 352
17–5 La désintégration du A^0 355
17–6 Glossaire des matrices de rotation 360

Chapitre 18 Le moment cinétique

18–1 Le rayonnement du dipôle électrique 363
18–2 Diffusion de la lumière 367
18–3 L'annihilation du positronium 369
18–4 La matrice de rotation pour un spin quelconque 376
18–5 La mesure d'un spin nucléaire 381
18–6 Composition des moments cinétiques 383
Addendum 1: Calcul de la matrice de rotation 390
Addendum 2: Conservation de la parité dans l'émission de photons 393

Chapitre 19 L'atome d'hydrogène et la table périodique

19–1 L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène 395
19–2 Les solutions à symétrie sphérique 397
19–3 Les états qui dépendent des angles 402
19–4 La solution générale pour l'hydrogène 408
19–5 Les fonctions d'onde pour l'hydrogène 412
19–6 La table périodique 414

Chapitre 20 Les opérateurs

20–1 Opérations et opérateurs 421
20–2 L'énergie moyenne 424
20–3 L'énergie moyenne d'un atome 428
20–4 L'opérateur de position 430
20–5 L'opérateur d'impulsion 432
20–6 Le moment cinétique 438
20–7 La variation des moyennes avec le temps 441

Chapitre 21 L'équation de Schrödinger dans un contexte classique: un séminaire sur la supra-conductivité

21–1 L'équation de Schrödinger en présence d'un champ magnétique 444
21–2 L'équation de continuité pour les probabilités 447
21–3 Deux sortes d'impulsion 449
21–4 La signification de la fonction d'onde 451
21–5 La supra-conductivité 452
21–6 L'effet Meissner 454
21–7 Quantification du flux 457
21–8 La dynamique de la supra-conductivité 460
21–9 La jonction Josephson 463

Épilogue de Feynman 470
Appendice 471
Index alphabétique 507

1

Le comportement quantique

1-1 Mécanique atomique

1-2 Une expérience avec des balles de fusil

1-3 Une expérience avec des ondes

1-4 Une expérience avec des électrons

1-5 Interférences des ondes d'électrons

1-6 En observant les électrons

1-7 Premiers principes de mécanique quantique

1-8 Le principe d'incertitude

Note: Ce chapitre est presque exactement identique au chapitre 37 du volume I.

1-1 Mécanique atomique

La « mécanique quantique » est la description du comportement de la matière et de la lumière dans tous leurs détails et, en particulier, de tout ce qui se passe à l'échelle atomique. A très petite échelle, les choses ne se comportent en rien comme ce dont vous avez une expérience directe. Elles ne se comportent pas comme des ondes, elles ne se comportent pas comme des particules, elles ne se comportent pas comme des nuages, ni comme des boules de billard, ni comme des poids sur une corde, ni comme rien que vous ayez jamais vu.

Newton pensait que la lumière était faite de particules, mais on découvrit ensuite qu'elle se comportait comme une onde. Plus tard, cependant (au début du vingtième siècle), on trouvera que la lumière se comportait quelquefois comme une particule. Historiquement, l'électron, par exemple, fut d'abord supposé se comporter comme une particule, puis on trouva qu'il se comportait en plusieurs points comme une onde. Il ne se comporte donc réellement ni comme l'une, ni comme l'autre. A l'heure actuelle nous avons abandonné ce dilemme et nous disons: « il n'est ni l'une ni l'autre ».

Il y a heureusement une issue: les électrons se comportent exactement comme la lumière. Le comportement quantique des objets atomiques (électrons, protons, neutrons, photons, etc.) est le même pour tous, ce sont tous des « ondes-particules » ou comme vous voudrez les appeler. Ainsi, ce que nous apprenons sur les propriétés de l'électron (et que nous utiliserons pour nos exemples) s'appliquera également à toutes les « particules », y compris les photons de la lumière.

L'accumulation progressive d'information sur le comportement microscopique et atomique, durant le premier quart de ce siècle donna quelques indications sur la façon dont les petits objets se comportent, mais produisit une confusion croissante qui fut finalement résolue en 1926 et 1927 par Schrödinger, Heisenberg et Born. Ils obtinrent finalement

une description cohérente du comportement de la matière à petite échelle. Dans ce chapitre nous allons nous occuper des caractéristiques principales de cette description.

Le comportement atomique étant tout à fait différent de notre expérience quotidienne, il est très difficile de s'y habituer et il apparaît singulier et mystérieux à tout le monde – aussi bien au physicien expérimenté qu'au novice. Même les experts ne le comprennent pas de la façon dont ils le voudraient et c'est parfaitement normal qu'il en soit ainsi, puisque toute expérience humaine directe, et toute intuition humaine s'appliquent à de grands objets. Nous savons ce que font les grands objets mais à petite échelle les choses ne font rien de la même façon. C'est pourquoi nous ne pouvons plus rien apprendre d'elles par notre expérience immédiate, mais seulement en faisant appel à l'abstraction et à l'imagination.

Dans ce chapitre, nous allons aborder immédiatement le point fondamental de ce comportement mystérieux sous son aspect le plus étrange. Nous avons choisi d'examiner un phénomène qui est impossible, *absolument* impossible à expliquer de façon classique et qui contient le cœur de la mécanique quantique. En réalité, il en contient même *l'unique* mystère. Nous ne pouvons pas faire disparaître le mystère en « expliquant » pourquoi les choses sont ainsi. Nous vous *dirons* seulement *comment* les choses se passent. Et, en vous le disant, nous vous aurons donné les particularités fondamentales de toute la mécanique quantique.

1-2 Une expérience avec des balles de fusil

Pour essayer de comprendre le comportement quantique des électrons, nous allons, grâce à un dispositif expérimental particulier, comparer et opposer leur comportement avec celui, plus familier, de particules telles que des balles de fusil et avec le comportement d'ondes telles que des ondes à la surface de l'eau. Nous considérons d'abord le comportement de balles de fusil dans le montage expérimental indiqué schématiquement sur la Fig. 1-1. Nous avons un fusil qui tire une série de coups. Ce n'est pas une très bonne arme du fait qu'elle disperse les balles (aléatoirement) avec une très large dispersion angulaire comme l'indique la figure. En face du fusil, nous avons disposé une paroi (faite d'une plaque de blindage) qui est percée de deux trous juste assez grands pour laisser passer une balle. Au-delà de cette paroi il y a une plaque d'arrêt (disons une épaisse plaque de bois) qui doit « absorber » les balles qui l'atteignent. Devant ce mur nous plaçons un objet que nous appellerons un « détecteur » de balles. Cela pourrait être une boîte contenant du sable. Toute balle qui entre dans le détecteur y est stoppée et reste dans la boîte. Quand nous le souhaitons, nous pouvons vider la boîte et compter le nombre de balles qui ont été attrapées. Le détecteur peut être déplacé d'avant en arrière le long de ce que nous appellerons l'axe x. Avec cet appareil nous pouvons trouver expérimentalement la réponse à la question: « quelle est la probabilité pour qu'une balle qui est passée à travers un trou de la paroi puisse arriver sur la plaque d'arrêt à la distance x du centre? » Tout d'abord vous devez bien comprendre qu'il nous faut parler en termes de probabilité – parce que nous ne pouvons pas dire où exactement ira un projectile particulier. Une balle qui atteint un trou peut très bien rebondir sur les bords du trou et achever sa course n'importe où. Nous entendons par « probabilité » la chance qu'a une balle d'atteindre le détecteur, ce que nous pouvons mesurer en comptant le nombre de balles qui arrivent dans le détecteur pendant un certain intervalle de temps et en prenant le rapport de ce nombre au nombre *total* qui a atteint la plaque d'arrêt dans ce même temps. Ou bien, si nous supposons que le fusil tire toujours à la même cadence pendant les

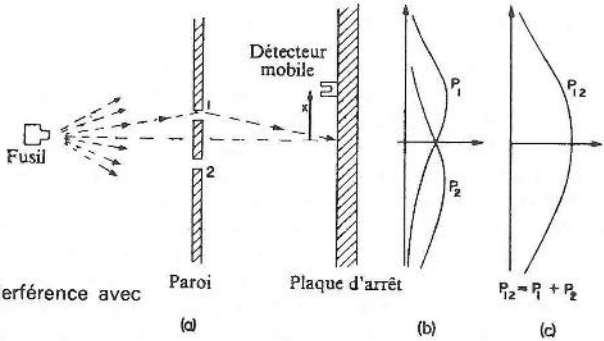


Fig. 1-1. Expérience d'interférence avec des balles de fusil.

mesures, la probabilité que nous cherchons est exactement proportionnelle au nombre de balles qui atteignent le détecteur pendant une unité de temps conventionnelle.

Pour les besoins de notre démonstration, nous allons imaginer une expérience quelque peu idéalisée dans laquelle les balles ne sont pas de vraies balles, mais des balles indestructibles qui ne peuvent se couper en deux. Dans cette expérience, nous constatons que les balles arrivent toujours d'un seul coup et, quand nous trouvons quelque chose dans le détecteur c'est toujours une balle tout entière. Si nous diminuons de beaucoup la cadence de tir de l'arme, nous constatons qu'à un moment donné ou bien rien n'arrive, ou bien une balle – et exactement une seule – atteint la plaque d'arrêt. Et de même, les dimensions de ce qui arrive ne dépendent évidemment pas de la cadence de tir. Nous dirons que: « les balles arrivent *toujours* comme des projectiles identiques ». Ce que nous mesurons avec notre détecteur est la probabilité d'arrivée d'un projectile. Et nous mesurons la probabilité comme une fonction de x. Le résultat de telles mesures avec cet appareil (nous n'avons jamais fait l'expérience, nous sommes donc réellement en train d'imaginer les résultats) est indiqué sur le graphique (c) de la Fig. 1-1. Sur ce graphique les probabilités sont indiquées horizontalement et les x verticalement de façon que l'échelle des x corresponde à celle du schéma de l'appareil. Nous appelons la probabilité P_{12} parce que les balles peuvent être passées à travers le trou 1 ou à travers le trou 2. Vous ne serez pas surpris du fait que P_{12} est grande près du milieu du graphique et devient petite lorsque x est très grand. Vous pouvez cependant vous demander pourquoi P_{12} a son maximum en $x = 0$. Nous pouvons comprendre ce fait en refaisant notre expérience, tout d'abord après avoir fermé le trou 2, puis en fermant le trou 1. Quand le trou 2 est fermé, les balles peuvent seulement passer à travers le trou 1 et nous obtenons la courbe P_1 de la partie (b) de la figure. Comme vous l'attendez, le maximum de P_1 a lieu pour une valeur de x qui est dans l'alignement du fusil et du trou 1. Quand le trou 1 est fermé, nous obtenons la courbe symétrique P_2 qui est tracée sur la figure. P_2 est la distribution de probabilité des balles qui passent par le trou 2. En comparant les parties (b) et (c) de la Fig. 1-1, nous obtenons le résultat important:

$$P_{12} = P_1 + P_2. \tag{1.1}$$

Les probabilités s'additionnent tout simplement. L'effet obtenu avec les deux trous ouverts est égal à la somme des effets obtenus séparément avec un seul trou ouvert. Pour une raison que vous verrez plus tard, nous interpréterons ce résultat comme l'observation de « *pas d'interférence* ». Voilà qui suffit pour les balles de fusil. Elles arrivent d'un seul coup, et leur probabilité d'arrivée montre qu'il n'y a pas d'interférence.

1-3 Une expérience avec des ondes

Nous allons considérer maintenant une expérience avec des ondes dans l'eau. L'appareil est indiqué schématiquement sur la Fig. 1-2. Nous avons une cuve peu profonde remplie d'eau. Un petit objet que nous appelons « source d'ondes » est agité de haut en bas par un moteur et produit des ondes circulaires. A la droite de la source nous avons à nouveau un mur avec deux trous, et, au-delà, un deuxième mur. Pour simplifier, nous supposons que celui-ci est un « absorbeur », de sorte que les ondes qui arrivent sur ce mur ne sont pas réfléchies. Ceci peut être réalisé en construisant une « plage » de sable en pente douce. En face de cette plage nous plaçons un détecteur qui peut être déplacé d'avant en arrière dans la direction x comme auparavant. Le détecteur est maintenant un système qui mesure « l'intensité » du mouvement de l'onde. Vous pouvez imaginer quelque chose qui mesure la hauteur de la vague, mais dont l'échelle est graduée proportionnellement au *carré* de la hauteur réelle de façon que la mesure soit proportionnelle à l'intensité de l'onde. Notre détecteur est donc proportionnel à *l'énergie* qui est transportée par l'onde – ou plutôt à la quantité d'énergie qui est apportée au détecteur.

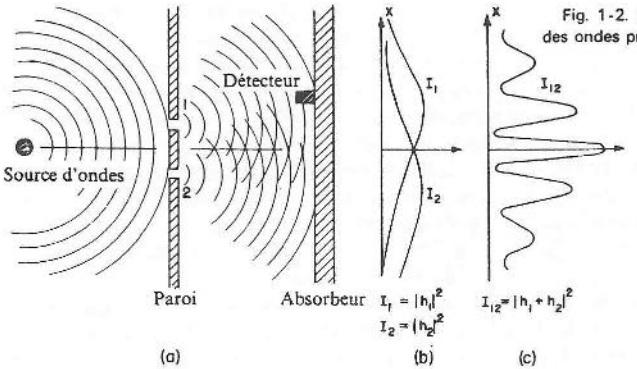


Fig. 1-2. Expérience d'interférence avec des ondes produites dans l'eau.

Avec notre appareil à ondes, la première chose à remarquer est que l'intensité peut prendre *n'importe quelle* valeur. Si la source vibre un tout petit peu, le détecteur recueille juste une toute petite vague. Si le mouvement de la source est plus important, l'intensité détectée est plus grande. L'intensité de l'onde peut avoir n'importe quelle valeur. Nous ne pouvons *pas* dire qu'il y ait la moindre apparence de « discrétion » dans l'intensité de l'onde.

Mesurons maintenant l'intensité de l'onde pour différentes valeurs de x (en gardant les mêmes conditions de fonctionnement de la source). Nous obtenons la courbe I_{12} de la partie (c) de la figure, courbe qui, à première vue, semble intéressante.

Nous avons déjà démontré comment on obtient des courbes d'allure semblable quand nous avons étudié les interférences d'ondes électriques au volume I. Dans notre cas nous observons que l'onde initiale est diffractée par les trous et que de nouvelles ondes circulaires sont émises par chaque trou. Si nous fermons un trou à la fois et si nous mesurons la distribution d'intensité à l'absorbeur, nous trouvons la courbe d'intensité très simple qui est dessinée dans la partie (b) de la figure. I_1 est l'intensité venant du trou 1 (celle que nous trouvons en faisant la mesure avec le trou 2 fermé) et I_2 est l'intensité de l'onde venant du trou 2 (celle qui est obtenue quand le trou 1 est fermé).

L'intensité I_{12} observée quand les deux trous sont ouverts n'est certainement *pas* la somme de I_1 et I_2. Nous disons que c'est « l'interférence » des deux ondes. A certains endroits (là où la courbe I_{12} a ses maximums) les ondes sont « en phase » et les valeurs de pointe des amplitudes s'ajoutent pour donner une grande amplitude, et par conséquent une grande intensité. A ces endroits-là nous disons que les ondes « interfèrent constructivement ». Il y aura une telle interférence constructive chaque fois que la distance du détecteur à un trou est plus grande (ou plus courte) que la distance à l'autre trou d'un nombre entier de longueurs d'onde.

Aux endroits où les deux ondes atteignent le détecteur avec une différence de phase de π (elles sont alors « en opposition de phase »), le mouvement de l'onde résultant au niveau du détecteur est la différence des deux amplitudes. Les ondes « interfèrent destructivement » et nous obtenons une petite valeur de l'intensité de l'onde. Nous nous attendons à trouver de telles valeurs là où la distance entre le trou 1 et le détecteur diffère de la distance entre le trou 2 et le détecteur d'un nombre impair de demi-longueurs d'onde. Les petites valeurs de I_{12} dans la Fig. 1-2 correspondent aux endroits où les deux ondes interfèrent destructivement.

Vous vous rappellerez que la relation quantitative entre I_1, I_2 et I_{12} peut être exprimée de la façon suivante: la hauteur instantanée de la vague au niveau du détecteur, pour l'onde venant du trou 1 peut être écrite comme (la partie réelle de) $h_1 e^{i\omega t}$, où « l'amplitude » h_1 est en général, un nombre complexe. L'intensité est proportionnelle à la moyenne quadratique de la hauteur, ou, quand on utilise les nombres complexes à $|h_1|^2$. De même, pour le trou 2, la hauteur est $h_2 e^{i\omega t}$ et l'intensité est proportionnelle à $|h_2|^2$. Quand les deux trous sont ouverts, les hauteurs de chaque vague s'ajoutent pour donner la hauteur $(h_1 + h_2)e^{i\omega t}$ et l'intensité $|h_1 + h_2|^2$. En oubliant pour l'instant la constante de proportionnalité, les relations correctes pour des *ondes qui interfèrent* sont

$$I_1 = |h_1|^2, \qquad I_2 = |h_2|^2, \qquad I_{12} = |h_1 + h_2|^2. \tag{1.2}$$

Vous remarquerez que ce résultat est tout à fait différent du résultat obtenu avec des balles de fusil (Eq. 1.1). Si nous développons $|h_1 + h_2|^2$ nous voyons que

$$|h_1 + h_2|^2 = |h_1|^2 + |h_2|^2 + 2|h_1||h_2| \cos \delta, \tag{1.3}$$

où δ est la différence de phase entre h_1 et h_2. En termes d'intensité, nous pourrions écrire

$$I_{12} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta. \tag{1.4}$$

Le dernier terme de (1.4) est le « terme d'interférence ». En voilà assez pour les ondes dans l'eau. L'intensité peut prendre n'importe quelle valeur, et elle révèle un phénomène d'interférence.

1-4 Une expérience avec des électrons

Imaginons maintenant une expérience semblable avec des électrons, ainsi que le montre schématiquement la Fig. 1-3. Nous construisons un canon à électrons avec un fil de tungstène chauffé par un courant électrique et entouré d'une boîte de métal percée d'un trou. Si le fil est à un voltage négatif par rapport à la boîte, les électrons émis par le fil seront accélérés vers les parois et quelques-uns d'entre eux passeront à travers le trou.

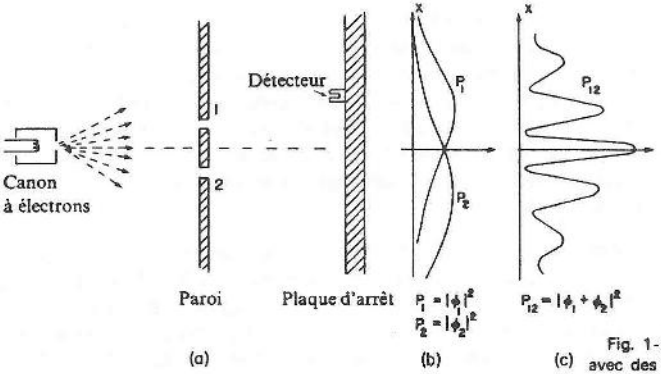


Fig. 1-3. Expérience d'interférence avec des électrons.

Tous les électrons qui sortiront du canon auront (à peu près) la même énergie. En face du canon, il y a à nouveau une paroi (juste une mince feuille de métal) percée de deux trous. Au-delà de cette paroi, une autre plaque servira de « plaque d'arrêt ». En face de cette plaque nous plaçons un détecteur mobile. Le détecteur peut être un compteur Geiger, ou encore mieux, un multiplicateur d'électrons connecté à un haut-parleur.

Disons tout de suite que vous ne devez pas tenter d'effectuer cette expérience (alors que vous pourriez l'avoir fait avec les deux précédentes). L'expérience n'a jamais été faite de cette façon. La difficulté vient de ce que l'appareil devrait être réalisé à une échelle incroyablement petite pour montrer les effets qui nous intéressent. Nous sommes en train de faire une « expérience de pensée » que nous avons choisie parce qu'elle permet un raisonnement facile. Nous connaissons les résultats qui *seraient* obtenus parce qu'*il y a* beaucoup d'expériences qui ont été faites dans lesquelles l'échelle et les proportions ont été choisies pour montrer les effets que nous allons décrire.

La première chose que nous remarquons avec notre expérience sur les électrons est que nous entendons des « clic » aigus, provenant du détecteur (c'est-à-dire du haut-parleur). Et tous les « clic » sont semblables. Il n'y a pas de « demi-clic ».

Nous devons aussi remarquer que les « clic » arrivent de façon complètement erratique. Quelque chose comme: clic... clic-clic... clic..... clic... clic-clic... clic..., etc., exactement comme fait un compteur Geiger, ce que vous avez sans aucun doute déjà entendu. Si nous comptons tous les « clic » qui se produisent pendant un temps suffisant – disons quelques minutes – et si nous comptons de nouveau pendant un autre intervalle de temps égal, nous trouvons que les deux nombres sont très proches l'un de l'autre. Nous devons donc parler du *rythme moyen* auquel les « clic » sont entendus (en moyenne tant et tant de « clic » par minute).

Lorsque nous déplaçons le détecteur, le *rythme* avec lequel les « clic » se produisent est plus rapide ou plus lent, mais la grandeur (l'intensité du bruit) de chaque « clic » est toujours la même. Si nous abaissons la température du fil dans le canon, le rythme des « clic » diminue, mais chaque « clic » a encore le même son. De plus, si nous placions deux détecteurs différents devant la plaque d'arrêt, nous constaterions que l'un *ou* l'autre émettrait des « clic », mais jamais les deux à la fois (sauf si par hasard les deux « clic » étaient émis si peu de temps l'un après l'autre que notre oreille ne pût percevoir la différence). Nous concluons donc que tout ce qui arrive sur la plaque d'arrêt y arrive « en paquet ». Tous les « paquets » ont la même taille: ce sont seulement

des « paquets » entiers qui arrivent, et ils arrivent d'un seul coup sur la plaque d'arrêt. Nous dirons: « Les électrons arrivent toujours en paquets identiques. »

Comme nous l'avons fait pour notre expérience avec des balles de fusil, nous pouvons maintenant nous mettre à chercher expérimentalement la réponse à la question: « quelle est la probabilité relative pour qu'un 'paquet' électronique arrive sur la plaque d'arrêt à différentes distances x du centre? » Comme auparavant nous obtenons la probabilité relative en observant le rythme des « clic », tout en maintenant le canon dans les mêmes conditions de fonctionnement. La probabilité pour qu'un paquet arrive en un point particulier x est proportionnelle au rythme moyen des « clic » en x.

Le résultat de notre expérience est l'intéressante courbe P_{12} de la partie (b) de la Fig. 1-3. Oui! Voilà ce que donnent les électrons.

1-5 Interférences des ondes d'électrons

Essayons maintenant d'analyser la courbe de la Fig. 1-3 pour voir si nous pouvons comprendre le comportement des électrons. La première chose que nous pouvons dire est que, comme ils viennent en paquets, chaque paquet, que nous pourrions tout aussi bien appeler un électron, est passé soit à travers le trou 1, soit à travers le trou 2. Écrivons cela sous la forme d'une « proposition »:

Proposition A: Chaque électron passe *soit* à travers le trou 1, *soit* à travers le trou 2.

En supposant la proposition A vraie, tous les électrons qui atteignent la plaque d'arrêt peuvent être divisés en deux classes: (1) ceux qui sont passés par le trou 1 et (2), ceux qui sont passés par le trou 2. La courbe que nous avons observée doit alors être la somme des effets des électrons qui sont passés à travers le trou 1 et des effets de ceux qui sont passés à travers le trou 2. Essayons de vérifier cette idée par une expérience. Tout d'abord nous ferons une mesure pour les électrons qui passent par le trou 1. Nous obturons le trou 2 et nous faisons notre compte des « clic » du détecteur. Du rythme de ces « clic », nous déduisons P_1. Le résultat de la mesure est indiqué par la courbe P_1 de la partie (b) de la Fig. 1-3. Le résultat semble tout à fait raisonnable. De façon semblable, nous mesurons P_2, la distribution de probabilité des électrons qui passent par le trou 2. Le résultat de cette mesure est aussi tracé sur la figure.

Il est clair que le résultat obtenu avec les *deux* trous ouverts P_{12} n'est pas la somme des probabilités pour chaque trou seul P_1 et P_2. Par analogie directe avec notre expérience d'ondes dans l'eau nous disons: « il y a interférence ».

$$\textit{Pour des électrons: } P_{12} \neq P_1 + P_2. \tag{1.5}$$

Comment une telle interférence peut-elle se produire? Nous pourrions peut-être dire: « bien, cela signifie probablement qu'il n'est *pas vrai* que les paquets passent soit à travers le trou 1, soit à travers le trou 2, parce que, s'ils faisaient cela, les probabilités s'ajouteraient. Peut-être passent-ils d'une façon plus compliquée. Ils se coupent en deux et... « Mais non! Ils ne le peuvent pas, ils arrivent toujours en paquets... » Bien, peut-être quelques-uns vont-ils à travers le trou 1, puis reviennent à travers 2, puis reviennent encore quelques fois, ou encore passent par un chemin plus compliqué... ainsi, en obturant le trou 2, nous modifions les chances pour qu'un électron qui a *démarré* par le trou 1 atteigne finalement la plaque d'arrêt... » Mais attention ! Il y a certains points où très peu d'électrons arrivent lorsque *les deux* trous

sont ouverts, mais qui en reçoivent beaucoup si nous fermons un trou, par conséquent c'est comme si le fait de *fermer* un trou *augmentait* le nombre d'électrons venant de l'autre trou. Par contre, remarquez qu'au centre de la figure, P_{12} est deux fois plus grand que $P_1 + P_2$. Tout se passe comme si en fermant un trou on *diminuait* le nombre d'électrons qui passe par l'autre trou. Il semble difficile d'expliquer *les deux* effets par l'hypothèse que les électrons suivent des chemins compliqués.

Tout cela est tout à fait mystérieux. Et plus on y pense et plus cela paraît mystérieux. Beaucoup d'idées ont été élucubrées pour essayer d'expliquer la courbe P_{12} en termes de chemins compliqués qu'emprunteraient les électrons pour passer à travers les trous. Aucune de ces idées n'a pleinement réussi. Aucune ne peut expliquer la bonne courbe pour P_{12} en fonction de P_1 et P_2.

Cependant, et c'est assez surprenant, les *mathématiques* reliant P_1 et P_2 à P_{12} sont extrêmement simples. Car P_{12} est juste la courbe I_{12} de la Fig. 1-2, et *cette courbe-là* était extrêmement simple. Ce qui atteint la plaque d'arrêt peut être décrit par deux nombres complexes que nous appellerons ϕ_1 et ϕ_2 (ce sont évidemment des fonctions de x). Le module de ϕ_1 donne l'effet avec seulement le trou 1 ouvert, c'est $P_1 = |\phi_1|^2$. L'effet avec seulement le trou 2 ouvert est donné de la même façon. C'est-à-dire $P_2 = |\phi_2|^2$. Et l'effet combiné des deux trous est exactement $P_{12} = |\phi_1 + \phi_2|^2$. Les *mathématiques* sont donc les mêmes que celles que nous avions pour des ondes dans l'eau! (Il est difficile de voir comment on pourrait obtenir un aussi simple résultat à partir d'une règle compliquée d'après laquelle les électrons passeraient et repasseraient à travers l'écran suivant quelque étrange trajectoire.)

Nous concluons ainsi: les électrons arrivent en paquets, comme des particules, et la probabilité d'arrivée de ces paquets est distribuée comme l'intensité d'une onde. C'est dans ce sens que les électrons se comportent « quelquefois comme des particules et quelquefois comme des ondes ».

Incidemment, lorsque nous avons traité les ondes classiques, nous avons défini l'intensité comme la moyenne dans le temps du carré de l'amplitude de l'onde et nous avons employé les nombres complexes comme un moyen mathématique simplifiant l'analyse. Mais, en mécanique quantique, il se trouve que les amplitudes *doivent* être représentées par des nombres complexes. Les parties réelles seules ne suffisent pas. Pour l'instant ceci n'est qu'un détail technique puisque les formules ont exactement la même allure.

Puisque la probabilité d'arrivée avec les deux trous ouverts se calcule si simplement, bien qu'elle ne soit pas égale à $(P_1 + P_2)$, il n'y a vraiment rien d'autre à ajouter. Mais le fait que la nature se comporte réellement ainsi implique un grand nombre de subtilités. Nous voudrions maintenant illustrer quelques-unes de ces subtilités. Tout d'abord, comme le nombre des électrons qui arrivent en un point donné *n'est pas* égal au nombre de ceux qui passent par le trou 1 plus le nombre de ceux qui passent par le trou 2, comme nous l'aurions conclu de la proposition A, nous devons conclure sans aucun doute que la *proposition A est fausse*. Il n'est *pas* vrai que les électrons passent *soit* à travers le trou 1, *soit* à travers le trou 2. Mais cette conclusion peut être vérifiée par une autre expérience.

1-6 En observant les électrons

Nous allons maintenant essayer l'expérience suivante. Nous ajoutons à notre appareil à électrons une forte source de lumière, placée derrière la paroi et entre les deux trous comme l'indique la Fig. 1-4. Nous savons que les charges électriques diffusent la lumière. Ainsi lorsqu'un

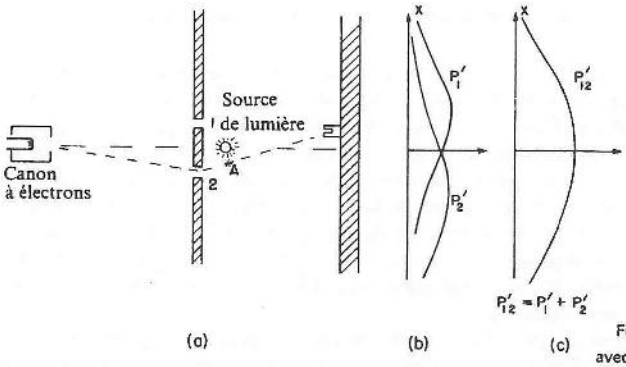


Fig. 1-4. Une autre expérience avec des électrons.

électron traverse la paroi, de quelque façon que ce soit, et qu'il se dirige vers le détecteur, il diffuse de la lumière vers notre œil et nous pouvons *voir* où l'électron va. Si, par exemple, un électron passait à travers le trou 2, suivant le chemin indiqué sur la Fig. 1-4, nous verrions un éclair lumineux provenant du voisinage du point A. Si un électron passait à travers le trou 1, nous nous attendrions à voir un éclair provenant du voisinage du trou supérieur. S'il arrivait que nous apercevions de la lumière des deux endroits à la fois, l'électron s'étant coupé en deux... Mais faisons plutôt l'expérience !

Voilà ce que nous voyons: *chaque* fois que nous entendons un «clic» provenant de notre détecteur d'électrons (devant la plaque d'arrêt), nous *voyons aussi* un éclair de lumière provenant *soit* du trou 1, *soit* du trou 2, mais *jamais* des deux à la fois! Et nous obtenons le même résultat quelle que soit la façon dont nous plaçons le détecteur. De cette observation, nous concluons que, lorsque nous observons les électrons, nous trouvons qu'ils passent à travers l'un ou l'autre trou. Expérimentalement la proposition A est nécessairement vraie.

Alors, qu'y a-t-il de faux dans notre argument contre la proposition A? Pourquoi P_{12} n'est-il *pas* exactement égal à $P_1 + P_2$? Revenons à l'expérience! Suivons les électrons et essayons de trouver ce qu'ils font. Pour chaque position (en x) du détecteur nous compterons les électrons qui arrivent et nous noterons *aussi* par quel trou ils sont passés en observant les éclairs. Nous noterons les faits de la façon suivante: chaque fois que nous entendrons un «clic» nous compterons un coup dans la colonne 1, si nous voyons un éclair près du trou 1, et, si nous voyons un éclair près du trou 2, nous compterons un coup dans la colonne 2. Chaque électron qui arrive est enregistré dans l'une des deux classes: ceux qui passent par le trou 1 et ceux qui passent par le trou 2. Du nombre enregistré dans la colonne 1 nous déduisons la probabilité P_1' pour qu'un électron atteigne le détecteur à travers le trou 1 et, du nombre enregistré dans la colonne 2 nous déduisons P_2', la probabilité pour qu'un électron atteigne le détecteur par le trou 2. Si, maintenant, nous répétons une telle mesure pour de nombreuses valeurs de x, nous obtenons les courbes P_1' et P_2' que montre la partie (b) de la Fig. 1-4.

Bien, ce résultat n'est pas trop surprenant! Nous obtenons pour P_1' quelque chose de très similaire à ce que nous avons obtenu auparavant en fermant le trou 2; et P_2' est semblable à ce que nous avons obtenu en fermant le trou 1. Il ne se passe donc *rien* de compliqué comme le fait de passer à travers les deux trous à la fois. Lorsque nous les observons les électrons traversent la paroi exactement comme nous nous y attendions. Que les trous soient ouverts ou fermés, tous ceux que

nous voyons venir par le trou 1 sont distribués de la même façon que le trou 2 soit ouvert ou fermé.

Mais attendez! Qu'obtenons-nous *maintenant* pour la probabilité *totale*, c'est-à-dire la probabilité pour qu'un électron atteigne le détecteur par n'importe quel chemin? Nous avons déjà cette information. Faisons comme si nous n'avions jamais regardé les éclairs lumineux et mettons ensemble les « clic » du détecteur que nous avions séparés en deux colonnes. Nous *n'avons qu'à additionner* les nombres. Nous trouvons alors $P'_{12} = P_1 + P_2$ pour la probabilité pour qu'un électron atteigne la plaque d'arrêt en passant par l'un ou l'autre trou. Cela signifie que depuis que nous avons réussi à observer par quel trou chaque électron passait, nous n'obtenons plus l'ancienne courbe d'interférence P_{12} mais une nouvelle P'_{12} où n'apparaît aucune interférence! Si nous éteignons la lumière, la courbe P_{12} est restaurée.

Il nous faut conclure que la répartition des électrons sur l'écran est différente lorsque *nous les observons* et lorsque nous ne les observons pas. C'est peut-être en allumant notre source de lumière que nous changeons tout. Les électrons doivent être très délicats et, en diffusant les électrons, la lumière leur donne sans doute un choc qui modifie leur mouvement. Nous savons qu'appliqué à une charge le champ électrique de la lumière exerce une force sur elle. Nous *devrions* peut-être nous attendre à ce que le mouvement soit modifié. Quoi qu'il en soit la lumière exerce une grande influence sur les électrons. En essayant d'« observer » les électrons, nous avons modifié leur mouvement. Autrement dit, le choc donné à l'électron lorsqu'il diffuse un photon est suffisant pour modifier son mouvement et le faire atterrir là où P_{12} est minimum alors que, sans ce choc, il *aurait été* là où P_{12} est maximum; c'est pourquoi nous ne voyons plus d'effet du genre d'une interférence de deux ondes.

Vous pourriez rétorquer : « n'utilisez pas une source si brillante ! Diminuez la brillance ! Les ondes lumineuses seront alors plus faibles et ne perturberont plus autant les électrons. Sûrement, en diminuant de plus en plus la lumière, les ondes deviendront si faibles qu'elles ne donneront plus qu'un effet négligeable ». D'accord. Essayons. La première chose que nous observons est que les éclairs lumineux diffusés par les électrons ne deviennent *pas* plus faibles. *Ce sont toujours les mêmes éclairs.* La seule chose qui se produit lorsque l'on diminue la lumière est que, quelquefois, nous entendons un « clic » provenant du détecteur mais nous ne voyons *pas* d'éclair *du tout*. Les électrons sont passés sans être vus. Ce que nous sommes en train d'observer c'est que la lumière se comporte *aussi* comme les électrons; nous *savions* qu'elle était « ondulatoire » et maintenant nous trouvons qu'elle est aussi « corpusculaire ». Elle arrive toujours – ou elle est toujours diffusée – par paquets que nous appelons « photons ». Lorsque nous diminuons l'*intensité* de la source nous ne changeons pas la taille des photons, mais seulement le rythme auquel ils sont émis. *Ceci* explique pourquoi quelques électrons passent sans être vus lorsque notre source est faible. C'est qu'il n'y avait pas de photons dans le voisinage lorsque l'électron est passé.

Tout cela est un petit peu décourageant. S'il est vrai que, lorsque nous « voyons » un électron, nous voyons toujours le même éclair, alors les électrons que nous voyons sont *toujours* des électrons perturbés. Revenons à l'expérience avec une source faible. Maintenant, lorsque nous entendrons un « clic » dans le détecteur, nous l'inscrirons dans l'une des trois colonnes suivantes: dans la colonne (1) les électrons vus près du trou 1, dans la colonne (2) les électrons vus près du trou 2 et dans la colonne (3) les électrons que nous n'aurons pas vus. Quand nous faisons le bilan de nos données (en calculant les probabilités) nous trouvons les résultats suivants: les électrons « vus près du trou 1 » ont une distribution comme P'_1; ceux « vus près du trou 2 » ont une distribution comme P'_2 (si bien que les électrons « vus, soit près

du trou 1, soit près du trou 2» ont une distribution comme P'_{12}); et ceux «qui n'ont pas été vus du tout» ont une distribution «ondulatoire» exactement comme P_{12} dans la Fig. 1-3! *Si les électrons ne sont pas vus nous avons des interférences!*

Tout cela est compréhensible. Lorsque nous ne voyons pas l'électron, aucun photon ne le perturbe, et quand nous le voyons c'est qu'un photon l'a perturbé. La perturbation a toujours la même grandeur car les photons de la lumière produisent tous des effets de même grandeur et l'effet de la diffusion des photons est suffisant pour empêcher tout effet d'interférence.

N'y a-t-il pas *quelque* moyen de voir les électrons sans les perturber? Nous avons appris dans un précédent chapitre que l'impulsion transportée par un «photon» est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde ($p = h/\lambda$). Il est certain que le choc donné à l'électron lorsque le photon est diffusé vers notre œil dépend de l'impulsion du photon. Ah! Ah! Mais alors, si nous voulions ne perturber l'électron que légèrement nous n'aurions pas dû diminuer *l'intensité* de la lumière, mais nous aurions dû diminuer sa *fréquence* (c'est-à-dire augmenter sa longueur d'onde). Utilisons de la lumière de couleur plus rouge. Nous pourrions même employer de l'infrarouge ou des ondes radioélectriques (comme celles du radar), et «voir» où l'électron va à l'aide d'un appareil qui peut «voir» de la lumière ayant ces grandes longueurs d'onde. Si nous utilisons de la lumière plus «douce», nous pouvons peut-être éviter de perturber autant les électrons.

Essayons l'expérience avec de plus grandes longueurs d'onde. Nous allons nous contenter de répéter notre expérience avec, chaque fois, une lumière ayant une plus grande longueur d'onde. Au début rien ne semble changer. Les résultats sont les mêmes. Puis quelque chose de terrible se produit. Vous vous rappelez que lorsque nous avons discuté le microscope, nous avons remarqué que la *nature ondulatoire* de la lumière entraînait une limitation de la distance minimum qu'il peut y avoir entre deux points pour qu'ils soient perçus comme deux points séparés. Cette distance est de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière. De même maintenant, lorsque nous prenons une longueur d'onde plus grande que la distance entre nos trous, nous voyons un *grand* éclair indistinct lorsque la lumière est diffusée par les électrons. Nous ne pouvons plus dire par quel trou l'électron est passé! Nous savons seulement qu'il est passé quelque part! Et c'est juste avec de la lumière de cette couleur que nous trouvons que les chocs donnés à l'électron sont assez petits pour que P'_{12} commence à ressembler à P_{12} – c'est-à-dire pour que nous commencions à obtenir quelques effets d'interférence. Et c'est seulement pour des longueurs d'onde beaucoup plus grandes que la distance entre les trous (et, par conséquent lorsque nous n'avons aucune chance de pouvoir dire par où un électron est passé), que la perturbation due à la lumière devient suffisamment petite pour que nous obtenions à nouveau la courbe P_{12} de la Fig. 1-3.

Avec notre expérience, nous trouvons qu'il est impossible de régler une source de lumière de telle façon que l'on puisse dire par quel trou un électron est passé et, en même temps, pour qu'elle ne perturbe pas la figure d'interférence. Heisenberg a suggéré que ces lois de la nature, alors nouvelles, ne pouvaient être cohérentes que s'il existait une limitation fondamentale de nos capacités d'observation, limitation qui n'avait pas été reconnue jusque-là. Il proposa comme un principe général son *principe d'incertitude* que nous pouvons énoncer de la façon suivante, dans les termes de l'expérience précédente: «il est impossible de construire un appareil pour déterminer par quel trou un électron est passé, sans que cet appareil ne perturbe suffisamment les électrons pour détruire la figure d'interférence». Si un appareil est capable de déterminer par quel trou l'électron est passé il ne *peut pas* être assez délicat pour ne pas perturber de façon essentielle la figure d'interférence. Personne n'a jamais trouvé (ni même esquissé) un moyen d'éviter

le principe d'incertitude. C'est pourquoi nous devons admettre qu'il décrit une caractéristique fondamentale de la nature.

La théorie complète de la mécanique quantique, que nous employons maintenant pour décrire les atomes et, en fait, toute matière, repose sur l'exactitude du principe d'incertitude. Comme la mécanique quantique est une théorie qui réussit, notre croyance dans le principe d'incertitude s'en trouve renforcée. Mais si jamais un moyen de « vaincre » le principe d'incertitude était trouvé, la mécanique quantique donnerait des résultats incohérents et devrait être rejetée en tant que théorie correcte de la nature.

« Bien », direz-vous, « mais que devient la proposition A? Est-il vrai ou *non*, qu'un électron passe soit à travers le trou 1, soit à travers le trou 2? La seule réponse qui puisse vous être donnée est que nous avons prouvé par l'expérience qu'il nous faut raisonner d'une façon tout à fait spéciale si nous voulons éviter d'obtenir des choses incohérentes. Ce que nous devons dire (pour éviter de faire des prédictions fausses) est ce qui suit. Si l'on observe les trous, ou plus précisément si l'on dispose d'un appareil capable de déterminer si les électrons passent à travers le trou 1 ou le trou 2, alors on *peut dire* qu'ils passent soit à travers le trou 1 soit à travers le trou 2. *Mais*, quand on n'essaye pas de dire quel est le chemin emprunté par les électrons, et quand il n'y a rien dans l'expérience pour perturber les électrons, alors on ne peut *pas* dire qu'un électron soit passé à travers le trou 1 ou le trou 2. Si l'on dit cela et que l'on commence à faire des déductions de cet énoncé on aboutit à des conclusions erronées. Voilà sur quelle corde raide logique il nous faut marcher si nous voulons décrire la nature avec succès.

Si de même que les électrons, toute matière doit être décrite en termes d'ondes, que deviennent les balles de fusil de notre première expérience? Pourquoi, dans ce cas, n'avons-nous vu aucune figure d'interférence? Il s'avère que les longueurs d'onde des balles étaient si petites que les franges d'interférence étaient devenues très fines. Si fines en fait, qu'aucun détecteur de taille finie ne pouvait permettre de séparer les maximums et les minimums. Ce que nous avons vu n'était qu'une sorte de moyenne, qui est la courbe classique. Sur la Fig. 1-5 nous avons essayé d'indiquer schématiquement ce qui se produit avec des objets de grande taille. La partie (a) de la figure montre la distribution de probabilité que l'on pourrait prédire pour des balles de fusil, en utilisant la mécanique quantique. Les oscillations rapides sont supposées représenter

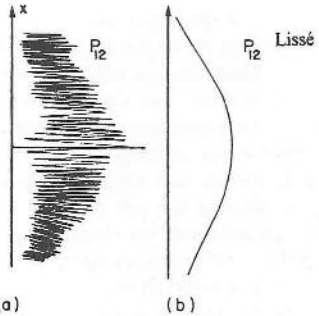


Fig. 1-5. Figure d'interférence obtenue avec des balles de fusil: (a) réelle (schématisée), (b) observée.

la figure d'interférence que l'on obtient pour des ondes de très courte longueur d'onde. Comme tout détecteur physique couvre plusieurs oscillations de la courbe de probabilité les mesures donnent la courbe régulière de la partie (b) de la figure.

1-7 Premiers principes de la mécanique quantique

Nous allons maintenant résumer les conclusions principales de nos expériences. Nous mettrons toutefois les résultats sous une forme telle qu'ils seront encore vrais pour une classe plus générale d'expériences. Nous pouvons écrire ce résumé plus simplement si nous définissons d'abord une « expérience idéale » dans laquelle il n'y a aucune influence aléatoire externe, telle qu'une agitation, que nous ne puissions prendre en compte exactement. Nous serions tout à fait précis si nous disions: « une expérience idéale est une expérience dans laquelle toutes les conditions initiales et finales sont complètement spécifiées. » Ce que nous appellerons un événement est, en général, un ensemble particulier de conditions initiales et finales. (Par exemple: « un électron quitte le canon à électrons, arrive au détecteur et rien d'autre ne se passe ».) Venons-en maintenant à notre résumé.

RÉSUMÉ

(1) La probabilité d'un événement dans une expérience idéale est donnée par le carré du module d'un nombre complexe ϕ qui est appelé l'amplitude de probabilité:

$$\begin{aligned} P &= \text{probabilité}, \\ \phi &= \text{amplitude de probabilité}, \\ P &= |\phi^2|. \end{aligned} \tag{1.6}$$

(2) Lorsqu'un événement peut se produire suivant l'une ou l'autre de plusieurs voies, l'amplitude de probabilité pour l'événement est donnée par la somme des amplitudes de probabilité correspondant à chaque voie, considérée isolément. Il y a interférence:

$$\begin{aligned} \phi &= \phi_1 + \phi_2, \\ P &= |\phi_1 + \phi_2|^2. \end{aligned} \tag{1.7}$$

(3) Si l'on réalise une expérience capable de déterminer la voie suivant laquelle l'événement s'est effectivement produit, la probabilité de l'événement est la somme des probabilités pour chacune des voies. L'interférence est détruite:

$$P = P_1 + P_2. \tag{1.8}$$

On aimerait encore demander: « comment cela marche-t-il? Quel mécanisme y a-t-il derrière cette loi? » Personne n'a jamais trouvé de mécanisme derrière la loi. Personne ne peut « expliquer » plus que nous n'avons « expliqué ». Personne ne vous donnera une description plus profonde de la situation. Nous n'avons pas la moindre idée d'un mécanisme plus fondamental dont on pourrait déduire les résultats précédents.

Nous voudrions souligner une différence très importante entre les mécaniques classique et quantique. Nous avons parlé de la probabilité pour qu'un électron arrive à un certain endroit, dans des circonstances données. Nous avons implicitement supposé qu'avec notre dispositif expérimental (ou même avec le meilleur dispositif possible) il est impossible de prédire

exactement ce qui allait arriver. Nous pouvons seulement prévoir des probabilités! Si cela était vrai, cela signifierait que la physique a renoncé à essayer de prédire exactement ce qui se passe dans des conditions données. Oui ! la physique *a* renoncé. *Nous ne savons pas comment prédire ce qui arrive dans des conditions données*, et nous croyons en fait que c'est impossible et que la seule chose qui peut être prédite est la probabilité des différents événements. Il faut admettre que ceci est une restriction à notre ancien idéal de compréhension de la nature. C'est peut-être un pas en arrière, mais personne n'a trouvé le moyen de l'éviter.

Nous allons faire maintenant quelques remarques sur une suggestion qui a été faite quelquefois pour essayer d'éviter la description que nous avons donnée. « Peut-être les électrons ont-ils une sorte de structure interne – avec des variables internes – que nous ne connaissons pas encore. C'est peut-être pour cela que nous ne pouvons pas prédire ce qui va se produire. Si nous pouvions examiner de plus près l'électron, nous serions capables de dire où il terminera sa course. » Pour autant que nous le sachions cela est impossible. Nous serions encore en difficulté. Supposons que nous ayons fait l'hypothèse qu'il y a à l'intérieur de l'électron un mécanisme quelconque qui détermine où l'électron doit atterrir. Ce mécanisme doit *aussi* déterminer par quel trou il doit passer. Mais nous ne devons pas oublier que ce qui est à l'intérieur de l'électron ne doit pas dépendre de ce que *nous* faisons, et en particulier du fait que nous avons fermé ou ouvert l'un des trous. Par conséquent, si un électron a déjà décidé, avant de partir (a) quel trou il empruntera et (b) où il atterrira, nous devrions trouver P_1 pour les électrons qui ont choisi le trou 1, P_2 pour les électrons qui ont choisi le trou 2, *et nécessairement* la somme $P_1 + P_2$ pour ceux qui sont passés par l'un ou l'autre trou. Il ne semble pas qu'il y ait un moyen d'échapper à cela. Or nous avons vérifié expérimentalement que ce n'est pas le cas et personne n'a jamais trouvé le moyen de résoudre cette énigme. C'est pourquoi, pour le moment, nous devons nous contenter de calculer des probabilités. Nous disons « pour le moment », mais nous soupçonnons très fortement qu'il risque d'en être toujours ainsi – qu'il est impossible de résoudre cette énigme – et que la nature *est* réellement ainsi.

1-8 Le principe d'incertitude

Initialement, Heisenberg énonça le principe d'incertitude ainsi: si vous faites des mesures d'un objet et si vous pouvez déterminer la composante en x de son impulsion avec une incertitude Δp, vous ne pouvez pas en même temps connaître sa position en x avec une incertitude moindre que $\Delta x = h/\Delta p$, où h est un nombre bien défini, donné par la nature. On l'appelle la « constante de Planck » et il vaut approximativement $6{,}63 \times 10^{-34}$ joules-seconde. Le produit des incertitudes sur la position et l'impulsion d'une particule à un instant donné doit être supérieur à la constante de Planck. Ceci est un cas particulier du principe d'incertitude qui a été énoncé ci-dessus de façon plus générale. L'énoncé le plus général étant qu'on ne peut pas construire un appareil capable de déterminer comment l'alternative entre plusieurs voies est résolue sans du même coup détruire la figure d'interférence.

Montrons sur un cas particulier que le type de relation donné par Heisenberg doit être vrai si l'on ne veut pas avoir d'ennuis. Nous imaginons une modification de l'expérience de la Fig. 1-3, dans laquelle la paroi avec deux trous est faite d'une plaque montée sur des roulements de telle façon qu'elle puisse se déplacer librement de haut en bas (dans la direction des x),

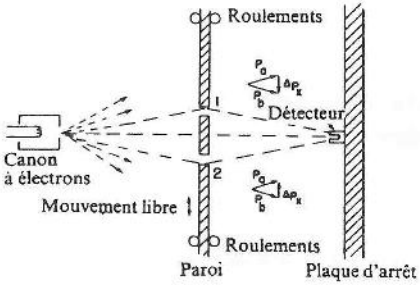


Fig. 1–6. Une expérience dans laquelle on mesure le recul de la paroi.

comme le montre la Fig. 1-6. En observant le mouvement de la plaque soigneusement, on peut dire par quel trou un électron est passé. Imaginons ce qui se passe lorsque le détecteur est placé en $x = 0$. Nous nous attendons à ce qu'un électron qui est passé par le trou 1 soit défléchi vers le bas par la plaque de façon à atteindre le détecteur. Comme la composante verticale de l'impulsion de l'électron est modifiée, la plaque doit reculer avec une impulsion identique dans la direction opposée. La plaque recevra donc un petit choc vers le haut. Si l'électron passe par le trou inférieur, la plaque devra ressentir un choc vers le bas. Il est clair que pour chaque position du détecteur, l'impulsion reçue par la plaque aura une valeur différente lors du passage par le trou 1 ou lors du passage par le trou 2. Bien! Sans *aucunement* perturber les électrons, juste en observant *la plaque*, nous pouvons dire quel a été le chemin emprunté par l'électron.

Mais pour faire tout cela il est nécessaire de savoir quelle était l'impulsion de la plaque avant que l'électron ne la traverse. Ainsi, quand nous mesurons l'impulsion après le passage de l'électron, nous pouvons calculer de combien l'impulsion de la plaque a changé. Mais rappelez-vous que suivant le principe d'incertitude nous ne pouvons pas connaître au même instant la position de la plaque avec une précision arbitraire. Or si nous ne pouvons pas savoir *où* exactement est la plaque, nous ne pouvons pas dire exactement où se trouvent les trous. Ils sont dans des positions différentes à chaque passage d'un électron. Cela signifie que le centre de notre figure d'interférence a une position différente pour chaque électron. Les oscillations de la figure d'interférence seront donc étalées. Nous allons montrer quantitativement dans le chapitre suivant que si nous mesurons l'impulsion de la plaque avec assez de précision pour déterminer d'après la mesure du recul quel trou a été traversé, alors l'incertitude sur la position en x de la plaque sera suffisante, d'après le principe d'incertitude pour déplacer la figure observée de haut en bas en x d'une distance égale à celle d'un maximum au plus proche minimum. Un tel déplacement aléatoire est justement suffisant pour étaler les franges de telle façon que l'on n'observe plus aucune interférence.

Le principe d'incertitude « protège » la mécanique quantique. Heisenberg a reconnu que s'il était possible de mesurer l'impulsion et la position simultanément avec une plus grande précision, la mécanique quantique s'effondrerait. C'est pourquoi il posa en principe qu'une telle chose était impossible. Les gens se mirent alors au travail et tentèrent de trouver un moyen de mesurer la position et l'impulsion de toutes sortes d'objets – écrans, électrons, boules de billard, etc. – avec une plus grande précision. Mais personne n'y a jamais réussi. La mécanique quantique maintient sa position périlleuse mais jusqu'ici correcte.

2

La relation entre les points de vue ondulatoire et corpusculaire

2-1 Amplitudes des ondes de probabilité

2-2 Mesures de position et d'impulsion

2-3 Diffraction par un cristal

2-4 La taille d'un atome

2-5 Niveaux d'énergie

2-6 Implications philosophiques

Note: Ce chapitre est presque exactement le même que le chapitre 38 du Volume I.

2-1 Amplitudes des ondes de probabilité

Dans ce chapitre nous allons discuter les relations entre les points de vue ondulatoire et corpusculaire. Nous savons déjà, d'après le chapitre précédent, que ni le point de vue ondulatoire, ni le point de vue corpusculaire ne sont corrects. Nous voudrions toujours présenter les choses avec précision, ou du moins de façon assez précise pour que nous n'ayons pas à les changer lorsque nous en apprendrons plus – nous voudrions ne faire que des extensions mais pas de changements! Mais lorsque nous essayons de parler des descriptions ondulatoire ou corupusculaire nous n'oublions pas que toutes deux sont approximatives et seront donc modifiées par la suite. Ainsi ce que nous apprenons dans ce chapitre ne sera pas, en un certain sens, précis; nous allons employer des arguments semi-intuitifs qui seront rendus plus précis par la suite. Mais certaines choses changeront un petit peu lorsque nous les interpréterons correctement en mécanique quantique. Nous faisons cela pour que vous ayez quelques idées qualitatives de certains phénomènes quantiques avant que nous n'abordions les détails mathématiques de la mécanique quantique. De plus, toutes nos expériences traitent d'ondes et de particules et il est donc très commode d'utiliser les idées d'onde et de particule pour comprendre un peu ce qui se passe dans des circonstances données avant de connaître toute la mathématique des amplitudes quantiques. Nous essayerons d'indiquer les points faibles au fur et à mesure, mais l'essentiel est presque tout à fait correct – il ne s'agit que de questions d'interprétation.

Tout d'abord, nous savons que la nouvelle façon de représenter le monde en mécanique quantique – ce nouveau canevas – consiste à donner une amplitude pour tout événement possible et, si cet événement implique la réception d'une particule, alors nous pouvons donner l'amplitude pour trouver la particule à différents endroits et à différents instants. La probabilité de trouver la particule est alors proportionnelle au carré du module de l'amplitude. En général, l'amplitude pour trouver une particule en différents endroits et à différents instants varie avec le lieu et avec le temps.

Dans quelques cas particuliers l'amplitude peut varier de façon sinusoïdale dans l'espace et dans le temps comme $e^{i(\omega t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}$, où $\mathbf{r}$ est le vecteur position pris depuis une certaine origine. (N'oubliez pas que ces amplitudes sont des nombres complexes, et non des nombres réels.) Une telle amplitude varie suivant une fréquence définie ω et un nombre d'onde $\mathbf{k}$. Il se trouve alors que cela correspond à la situation classique limite où nous croirions avoir affaire à une particule dont l'énergie E serait connue et serait reliée à la fréquence par

$$E = \hbar\omega, \tag{2.1}$$

et dont la quantité de mouvement $\mathbf{p}$ serait aussi connue et serait reliée au nombre d'ondes par

$$\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}. \tag{2.2}$$

(Le symbole $\hbar$ représente le nombre h divisée par 2π; $\hbar = h/2\pi$.)

Cela signifie que l'idée de particule est limitée. L'idée de particule – avec une position, une impulsion, etc. – que nous utilisons si souvent est d'un certain point de vue peu satisfaisante. Par exemple, si l'amplitude pour trouver une particule à différentes places est donnée par $e^{i(\omega t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}$, dont le carré du module est constant, cela veut dire que la probabilité de trouver la particule est la même partout. Cela signifie que nous ne savons pas *où* elle est – elle peut être n'importe où – il y a une grande incertitude sur sa position.

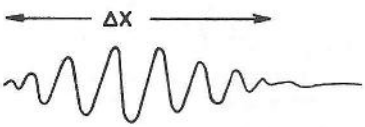


Fig. 2-1. Un paquet d'ondes de longueur Δx.

Par contre, si la position d'une particule est plus ou moins connue et si nous pouvons la prédire avec une précision acceptable, alors la probabilité de trouver la particule en différents endroits doit être confinée dans une certaine région dont nous appellerons la longueur Δx. En dehors de cette région la probabilité est zéro. Mais cette probabilité est le carré du module d'une amplitude et si le carré du module est zéro, l'amplitude est aussi zéro, si bien que nous avons un train d'ondes dont la longueur est Δx (Fig. 2-1), et dont la longueur d'onde (la distance entre les nœuds des ondes du train d'ondes) est ce qui correspond à l'impulsion de la particule.

Nous allons rencontrer maintenant une propriété curieuse des ondes; c'est une chose très simple qui, en toute rigueur, n'a rien à faire avec la mécanique quantique. C'est une chose connue de quiconque travaille avec des ondes, même en ne connaissant pas la mécanique quantique: à savoir, *nous ne pouvons pas définir une longueur d'onde unique pour un train d'ondes court*. Un tel train d'ondes *n'a pas* de longueur d'onde bien définie; il y a un manque de définition du nombre d'ondes qui est relié à la longueur finie du train et qui entraîne un manque de définition de l'impulsion.

2-2 Mesures de position et d'impulsion

Nous allons illustrer cette idée par deux exemples – pour voir le pourquoi de cette incertitude sur la position et/ou sur l'impulsion, si la mécanique quantique est exacte. Nous avons déjà vu auparavant que si cette incertitude n'existait pas – s'il était possible de

mesurer la position et l'impulsion de tout objet simultanément – nous aurions un paradoxe; il est heureux que nous n'ayons pas un tel paradoxe et le fait qu'une telle incertitude vienne naturellement de la description ondulatoire montre que tout est bien cohérent.

Voici un exemple qui montre les relations entre la position et l'impulsion dans des circonstances qui sont faciles à comprendre. Supposons que nous ayons une seule fente et que des particules viennent de très loin avec une certaine énergie – si bien qu'elles arrivent pratiquement à l'horizontale (Fig. 2-2). Nous allons nous concentrer sur les composantes verticales de l'impulsion. Toutes ces particules ont une certaine impulsion horizontale p_0, en termes classiques. Par conséquent, dans le sens classique, l'impulsion verticale p_y est complètement connue avant que la particule ne passe par le trou. La particule ne se déplace ni vers le haut ni vers le bas puisqu'elle vient d'une source placée très loin et ainsi l'impulsion verticale est bien entendu zéro. Mais supposons maintenant qu'elle passe à travers un trou dont la largeur est B. Alors, une fois qu'elle est passée par le trou, nous connaissons sa position verticale – la position y – avec une précision considérable – c'est-à-dire $\pm B$*. Autrement dit, l'incertitude sur la position, Δy, est de l'ordre de B. Maintenant nous pourrions vouloir dire aussi que Δp_y est zéro, puisque nous savons que l'impulsion est absolument horizontale; mais ceci est faux. Nous *avons su* que l'impulsion était horizontale, mais maintenant nous ne savons plus rien. Avant que les particules soient passées à travers le trou nous ne connaissions pas leurs positions verticales. Maintenant que nous avons trouvé leur position verticale en laissant la particule passer à travers le trou, nous avons perdu notre information sur l'impulsion! Pourquoi? Suivant la théorie ondulatoire il y a un étalement ou une diffraction des ondes après qu'elles soient passées à travers la fente, exactement comme pour la lumière. Il y a donc une certaine probabilité pour que les particules venant de la fente n'en viennent pas exactement en ligne droite. L'effet de la diffraction est d'étaler toute la figure, et l'angle d'étalement que nous pouvons définir comme l'angle du premier minimum est une mesure de l'incertitude sur l'angle final.

Comment cet étalement se produit-il? Dire qu'il y a un étalement veut dire qu'il y a quelques chances pour que la particule se déplace vers le haut ou vers le bas, c'est-à-dire pour que son impulsion ait une composante vers le haut ou vers le bas. Nous disons *chances* et *particules* parce que nous pouvons détecter cette figure de diffraction avec un compteur de particules, et lorsque le compteur reçoit une particule, disons en C sur la Fig. 2-2, il reçoit la particule *tout entière*, si bien que, en termes classiques, la particule a une certaine impulsion verticale, de façon à aller de la fente jusqu'à C.

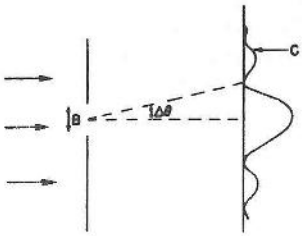


Fig. 2-2. Diffraction des particules passant à travers une fente.

* Plus précisément, l'erreur sur notre connaissance de y est $\pm B/2$. Mais nous ne nous intéressons actuellement qu'aux idées générales, et nous ne nous inquièterons pas des facteurs 2.

Pour nous faire une idée grossière de l'étalement en impulsion, l'impulsion verticale p_y a une dispersion qui est égale à $p_0\Delta\theta$, où p_0 est l'impulsion horizontale. Quelle est la valeur de $\Delta\theta$ dans le faisceau diffracté? Nous savons que le premier minimum se produit à un angle $\Delta\theta$ tel que les ondes venant d'un bord de la fente aient à parcourir une longueur d'onde de plus que les ondes venant de l'autre côté – nous avons calculé cela précédemment (chapitre 30 du Vol. I). Par conséquent $\Delta\theta$ vaut λ/B, et Δp_y vaut $p_0\lambda/B$ dans cette expérience. Notez que si nous faisons B plus petit, et donc, si nous faisons une mesure plus précise de la position de la particule, la figure de diffraction devient plus large. Et plus la fente est étroite, plus large est la figure de diffraction et plus grande est la probabilité pour que nous trouvions la particule avec une impulsion latérale. L'incertitude sur l'impulsion verticale est donc inversement proportionnelle à l'incertitude sur y. En fait, nous voyons que le produit des deux est égal à $p_0\lambda$. Mais λ est la longueur d'onde et p_0 est l'impulsion, et suivant la mécanique quantique le produit de la longueur d'onde par l'impulsion est la constante de Planck h. Nous trouvons donc la règle que le produit des incertitudes sur l'impulsion verticale et sur la position verticale est de l'ordre de h:

$$\Delta y\,\Delta p_y \approx h. \tag{2.3}$$

Nous ne pouvons pas préparer un système pour lequel nous connaîtrions la position verticale d'une particule et dont nous pourrions prédire le mouvement vertical avec une incertitude moindre que celle qui est donnée par (2.3). Autrement dit, l'incertitude sur l'impulsion verticale doit être plus grande que $h/\Delta y$, où Δy est l'incertitude de notre connaissance de la position.

Il y a des gens qui disent quelquefois que la mécanique quantique est complètement fausse. Quand la particule arrivait de la gauche, son impulsion verticale était zéro. Et maintenant qu'elle est passée à travers la fente sa position verticale est connue. Sa position et sa quantité de mouvement semblent être toutes deux connues avec une précision arbitraire. Il est tout à fait exact que nous pouvons recevoir une particule et déterminer en la recevant quelle est sa position et quelle impulsion elle aurait dû avoir pour être venue là où elle est venue. C'est exact, mais ce n'est pas à cela que se réfère la relation d'incertitude (2.3). L'équation (2.3) se réfère à la *possibilité* de prédire une situation et non pas à des remarques concernant le *passé*. Cela n'avance à rien de dire «je savais ce que l'impulsion était avant que la particule ne passe à travers la fente, et maintenant je connais sa position», car maintenant, la connaissance de l'impulsion est perdue. Le fait qu'elle soit passée à travers la fente nous interdit de prédire son impulsion verticale. Nous nous intéressons à une théorie faisant des prédictions, et non pas à une description du fait accompli. Nous devons donc parler de ce que nous pouvons prédire.

Considérons maintenant les choses d'un tout autre point de vue. Prenons un autre exemple du même phénomène, un peu plus quantitativement. Dans l'exemple précédent nous mesurions l'impulsion par une méthode classique. Plus précisément, nous considérions la direction, la vitesse et les angles, etc., et nous obtenions ainsi l'impulsion par une analyse classique. Mais comme l'impulsion est reliée au nombre d'ondes, la nature nous fournit encore une autre façon de mesurer l'impulsion d'une particule – photon ou autre – qui n'a pas d'analogue classique, car elle fait usage de l'Eq. (2.2). Nous pouvons mesurer la *longueur d'onde des ondes*. Essayons de mesurer l'impulsion de cette façon.

Supposons que nous avons un réseau avec un grand nombre de lignes (Fig. 2-3), et que nous envoyions un faisceau de particules sur le réseau. Nous avons souvent discuté ce problème: si les particules ont une impulsion définie, nous obtenons une figure avec un maximum très aigu dans une certaine

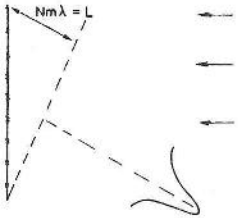


Fig. 2-3. Mesure de l'impulsion en utilisant un réseau de diffraction.

direction, à cause des interférences. Nous avons aussi parlé de la précision avec laquelle nous pouvons mesurer l'impulsion, c'est-à-dire, quel est le pouvoir résolvant d'un tel réseau. Plutôt que de refaire le calcul, nous vous renvoyons au chapitre 30 du volume I, où nous avons trouvé que l'incertitude relative sur la longueur d'onde mesurée avec un réseau donné est $1/Nm$, où N est le nombre de lignes du réseau et m est l'ordre de la figure de diffraction. C'est-à-dire,

$$\Delta\lambda/\lambda = 1/Nm. \tag{2.4}$$

La formule (2.4) peut maintenant être récrite sous la forme

$$\Delta\lambda/\lambda^2 = 1/Nm\lambda = 1/L, \tag{2.5}$$

où L est la distance indiquée sur la Fig. 2-3. Cette distance est la différence entre la distance totale que la particule, ou l'onde, ou quoi que ce soit, doit parcourir lorsqu'elle est réfléchie par le bas du réseau et la distance qu'elle doit parcourir si elle est réfléchie par le haut du réseau. Autrement dit, les ondes qui forment la figure d'interférence proviennent de différentes parties du réseau. Les premières qui arrivent proviennent de l'extrémité inférieure du réseau et du début du train d'ondes, le reste vient de la suite du train d'ondes et de différentes parties du réseau, jusqu'à celles qui arrivent les dernières et qui comprennent l'onde venant d'un point situé à une distance L derrière le premier point. Ainsi pour avoir dans notre spectre une ligne fine correspondant à une impulsion définie, avec une incertitude donnée par (2.4), il nous faut avoir un train d'ondes de longueur au moins égale à L. Si le train d'ondes est trop court, nous n'utilisons pas le réseau tout entier. Les ondes qui forment le spectre sont réfléchies par une petite partie seulement du réseau et si le train d'ondes est trop court le réseau ne fonctionnera pas correctement – nous aurons une large dispersion angulaire. Pour en obtenir une plus étroite, nous devons utiliser le réseau tout entier de façon à ce que le train d'ondes tout entier soit diffusé simultanément par tous les points du réseau – au moins à un certain instant. Le train d'ondes doit alors être de longueur L pour que l'incertitude sur la longueur d'onde soit moindre que celle donnée par (2.5).
Incidemment,

$$\Delta\lambda/\lambda^2 = \Delta(1/\lambda) = \Delta k/2\pi. \tag{2.6}$$

Par conséquent

$$\Delta k = 2\pi/L, \tag{2.7}$$

où L est la longueur du train d'ondes.

Cela signifie que si nous avons un train d'ondes dont la longueur est plus petite que L, l'incertitude sur le nombre d'ondes doit être plus grande que $2\pi/L$. Ou bien que l'incertitude sur le nombre d'ondes

multipliée par la longueur du train d'ondes – que nous appellerons Δx pour le moment – est plus grande que 2π. Nous l'appellons Δx parce que c'est l'incertitude sur la position de la particule. Si le train d'ondes n'existe que pendant une longueur finie, c'est alors dans cet intervalle que nous pouvons trouver la particule, avec une incertitude Δx. Mais cette propriété des ondes, le fait que le produit de la longueur du train d'ondes par l'incertitude sur le nombre d'ondes qui lui est associé est au moins 2π, est une propriété qui est connue de quiconque étudie les ondes. Elle n'a rien à faire avec la mécanique quantique. Elle dit simplement que si nous avons un train d'ondes fini nous ne pouvons pas compter avec une très grande précision les ondes qu'il contient.

Essayons de trouver une autre façon de voir les raisons de cet effet. Supposons que nous ayons un train d'ondes de longueur finie L; alors, du fait qu'il doit décroître aux deux extrémités comme sur la Fig. 2-1, le nombre d'ondes dans la longueur L comporte une incertitude de l'ordre de ± 1. Mais le nombre d'ondes dans L est $kL/2\pi$. Par conséquent k est incertain et nous obtenons à nouveau le résultat (2.7), qui est simplement une propriété des ondes. Tout cela marche aussi bien avec des ondes dans l'espace, k étant le nombre de radians par centimètre et L la longueur du train d'ondes, ou avec des ondes dans le temps, ω étant alors le nombre d'oscillations par seconde et T la «longueur» dans le temps que met le train à passer. Autrement dit, si nous avons un train d'ondes durant seulement un intervalle de temps fini T, l'incertitude sur sa fréquence est donnée par

$$\Delta\omega = 2\pi/T. \tag{2.8}$$

Nous avons essayé d'insister sur le fait que ce sont là des propriétés d'ondes, et qu'elles sont bien connues, dans la théorie du son par exemple.

Le point important est qu'en mécanique quantique nous interprétons le nombre d'ondes comme une mesure de l'impulsion de la particule, suivant la règle $p = \hbar k$, si bien que la relation (2.7) nous dit que $\Delta p \approx h/\Delta x$. Ceci est alors une limitation à l'idée classique d'impulsion. (Naturellement, il faut bien qu'elle soit limitée d'une façon ou d'une autre si nous voulons représenter les particules par des ondes!) Il est bien agréable d'avoir trouvé une règle qui nous donne quelque idée des circonstances où les idées classiques seront en défaut.

2-3 Diffraction par un cristal

Considérons ensuite la réflexion d'ondes corpusculaires sur un cristal. Un cristal est une chose qui a de l'épaisseur et qui contient toute une foule d'atomes semblables – nous introduirons plus tard quelques complications – et qui sont disposés suivant un réseau bien régulier. La question se pose alors de disposer le réseau de façon à obtenir un fort maximum de réflexion dans une direction donnée pour un faisceau donné, composé disons, de lumière (rayons X), ou bien d'électrons, de neutrons, ou de tout autre chose. Pour obtenir une réflexion forte, il faut que les diffusions par tous les atomes soient en phase. Il ne faut pas qu'il y en ait un nombre égal en phase et en opposition de phase sinon les ondes diffusées s'annuleraient. La façon d'arranger les choses consiste à chercher les régions de phase égale, ainsi que nous l'avons déjà expliqué; ce sont les plans qui font des angles égaux avec les directions initiales et finales (Fig. 2-4).

Si nous considérons deux plans parallèles, comme dans la Fig. 2-4, les ondes diffusées par les deux plans seront en phase, si la différence entre les distances parcourues par leurs fronts d'onde est un nombre entier de longueurs d'onde. On peut voir que cette différence est

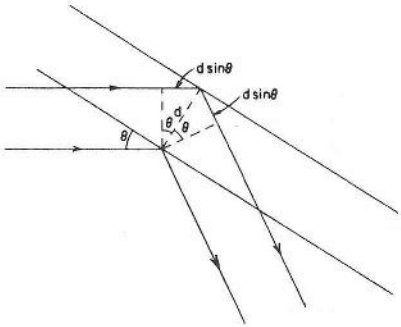


Fig. 2-4. Diffusion d'une onde par les plans d'un cristal.

$2d\sin\theta$, où d est la distance entre les deux plans. La condition de réflexion cohérente est alors

$$2d \sin \theta = n\lambda \qquad (n = 1, 2, \ldots). \tag{2.9}$$

Si, par exemple, le cristal est tel que ses atomes se trouvent sur des plans satisfaisant à la condition (2.9) avec $n = 1$, nous aurons alors une forte réflexion. Si au contraire, il y a d'autres atomes du même genre (et avec la même densité) à mi-chemin entre les deux plans, alors, les plans intermédiaires diffuseront aussi fortement et interféreront avec les autres pour produire un effet nul. Ainsi, dans la Fig. 2-9, d se rapporte à des plans *adjacents;* on ne peut pas prendre un plan cinq couches plus loin et appliquer encore cette formule!

A titre de remarque, notez que les cristaux réels n'ont pas en général, un seul genre d'atomes répété d'une certaine façon. En fait, si nous considérons un analogue à dimensions, ils ressemblent beaucoup plus à un papier peint, sur lequel une certaine figure est constamment répétée. Dans le cas des atomes, ce que nous entendons par « figure » est un certain arrangement comme un calcium, un carbone et trois oxygènes pour le carbonate de calcium, etc. Un tel arrangement peut inclure un nombre relativement grand d'atomes. Mais quelle qu'elle soit, cette figure est répétée de façon systématique. La figure de base est appelée la *cellule unité*.

La façon dont cette figure est répétée définit ce qu'on appelle le *type du réseau;* le type du réseau peut être déterminé immédiatement en examinant les réflexions et en voyant quelles sont leurs symétries. En d'autres termes, nous pouvons déterminer le type du réseau dès que nous voyons une quelconque réflexion, mais il faut tenir compte de l'*intensité* de la réflexion dans les différentes directions pour déterminer ce qu'il y a dans chaque élément du réseau. Le type du réseau détermine les *directions* dans lesquelles il y a réflexion, mais c'est ce qui est dans chaque cellule élémentaire qui détermine l'*intensité* de chaque diffusion. C'est de cette façon que l'on calcule la structure d'un cristal.

Les Fig. 2-5 et 2-6 montrent deux photographies de figures de diffraction par des rayons X; elles illustrent les diffusions par le sel marin et la myoglobine, respectivement.

Incidemment, il se passe quelque chose d'intéressant quand l'espacement de deux plans voisins est plus petit que $\lambda/2$. Dans ce cas (2.9) n'a pas de solution pour n. Par conséquent, si λ est plus grand que le double de la distance entre des plans adjacents, il n'y a pas de diffraction latérale et la lumière – ou n'importe quoi – passe à travers la matière sans

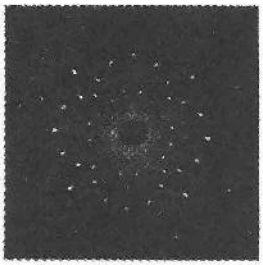


Fig. 2-5. Figure produite par la diffraction d'un faisceau de rayons X par un cristal de chlorure de sodium.

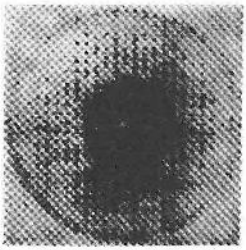


Fig. 2-6. Figure de diffraction de rayons X par de la myoglobine.

rebondir ni s'atténuer. Ainsi, la lumière, de longueur d'onde beaucoup plus grande que l'espacement, passe évidemment au travers et il n'y a pas de réflexion par les plans du cristal.

Ce fait a également d'intéressantes conséquences dans le cas des piles qui fabriquent des neutrons (qui, pour tout le monde, sont manifestement des particules!) Si nous prenons ces neutrons et si nous les envoyons dans un long bloc de graphite, les neutrons sont diffusés et se frayent leur chemin (Fig. 2-7). Ils sont diffusés parce qu'ils rebondissent sur les atomes, mais en toute rigueur, d'après la théorie ondulatoire, ils rebondissent sur les atomes parce qu'ils sont diffractés par les différents plans du cristal. Il se trouve que, si nous prenons une très longue pièce de graphite, les neutrons qui sortent de son extrémité ont une grande longueur d'onde! En fait, si l'on fait un graphe de l'intensité en fonction de la longueur d'onde, on ne trouve rien sauf pour les longueurs d'onde plus grandes qu'un certain minimum (Fig. 2-8). Autrement dit, on peut obtenir des neutrons très lents de cette façon. Seuls les neutrons les plus lents passent au travers, ils ne sont pas diffractés ou diffusés par les plans des cristaux de graphite, mais ils continuent à passer au travers comme de la lumière à travers du verre et ne sont pas diffusés vers les côtés. Il y a beaucoup d'autres démonstrations de la réalité des ondes de neutrons et des ondes d'autres particules.

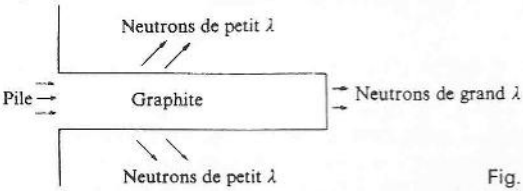


Fig. 2-7. Diffusion des neutrons d'une pile à travers un bloc de graphite.

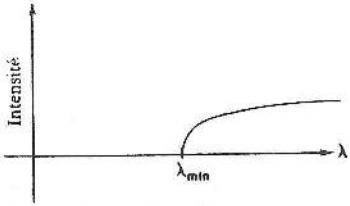


Fig. 2-8. L'intensité des neutrons à la sortie d'une barre de graphite en fonction de la longueur d'onde.

2-4 La taille d'un atome

Nous allons considérer maintenant une autre application des relations d'incertitude, Eq. (2.3). Il ne faudra pas la prendre trop au sérieux; les idées sont justes mais l'analyse n'est pas très précise. Ces idées ont affaire avec la détermination de la taille des atomes et le fait que classiquement, les électrons rayonneraient de la lumière et tourneraient en spirale jusqu'à ce qu'ils atterrissent sur le noyau. Ceci ne peut pas être vrai en mécanique quantique car nous saurions alors la position et la vitesse initiale de chaque électron.

Supposons que nous prenions un atome d'hydrogène et que nous mesurions la position de son électron; il ne faut pas que nous puissions prédire exactement où se trouvera l'électron – ou alors c'est que la dispersion en impulsion sera devenue infinie. Chaque fois que nous observons l'électron, il est bien quelque part mais il a une amplitude pour être ailleurs si bien qu'il a une certaine probabilité d'être trouvé à différentes places. Ces différentes places ne peuvent pas être toutes près du noyau; nous supposerons qu'il y a une dispersion en position de l'ordre de a. C'est-à-dire, la distance de l'électron au noyau est en général de l'ordre de a. Nous déterminerons a en minimisant l'énergie totale de l'atome.

Du fait de la relation d'incertitude, la dispersion en amplitude est de l'ordre de h/a, si bien que si nous essayons de mesurer l'impulsion de l'électron, par exemple en utilisant la diffusion de rayons X et en mesurant l'effet Doppler dû au mouvement du diffuseur, nous ne nous attendons pas à obtenir toujours zéro – l'électron n'est pas immobile – mais son impulsion p doit être de l'ordre de h/a. L'énergie cinétique est approximativement $\frac{1}{2}mv^2 = p^2/2m = h^2/2ma^2$. (En un sens, ceci n'est qu'une sorte d'analyse dimensionnelle pour trouver comment l'énergie cinétique dépend de la constante de Planck, de m et de la taille de l'atome. Il ne faut pas croire en notre réponse à mieux qu'un facteur 2, π, etc. Nous n'avons même pas défini a très précisément.) Maintenant, l'énergie potentielle est moins e^2 divisé par la distance au centre, soit $-e^2/a$, où e^2 est le carré de la charge de l'électron divisé par $4\pi\epsilon_0$, ainsi que nous l'avons défini dans le volume I. Le point important est alors que l'énergie potentielle diminue lorsque a diminue, mais plus a est petit et plus grande est l'impulsion correspondante, et en même temps, du fait du principe d'incertitude, plus grande est l'énergie cinétique. L'énergie totale est

$$E = h^2/2ma^2 - e^2/a. \tag{2.10}$$

Nous ne savons pas ce que vaut a, mais nous savons que l'atome va s'arranger pour faire une sorte de compromis de façon à ce que son énergie soit aussi petite que possible. Pour minimiser E, nous allons différencier par rapport à a, écrire que la dérivée est

nulle et résoudre cette équation en a. La dérivée de E est

$$dE/da = -h^2/ma^3 + e^2/a^2, \tag{2.11}$$

et, en écrivant $dE/da = 0$, on obtient pour a la valeur

$$\begin{aligned} a_0 = h^2/me^2 &= 0{,}528 \text{ angström} \\ &= 0{,}528 \times 10^{-10} \text{ mètre.} \end{aligned} \tag{2.12}$$

Cette distance est appelée le *rayon de Bohr* et nous avons ainsi trouvé que les dimensions atomiques sont de l'ordre de l'angström, ce qui est juste. Ceci est même joliment exact – en fait, c'est surprenant, car nous n'avions jusqu'ici aucune base pour comprendre la taille des atomes! Les atomes sont tout à fait impossibles d'un point de vue classique, puisque les électrons termineraient leur spiralisation dans le noyau.

Si maintenant nous substituons la valeur (2.12) de a_0 dans (2.10) pour trouver l'énergie, nous trouvons

$$E_0 = -e^2/2a_0 = -me^4/2h^2 = -13.6 \text{ ev.} \tag{2.13}$$

Que signifie une énergie négative? Cela veut dire que l'électron a moins d'énergie lorsqu'il est à l'intérieur de l'atome que lorsqu'il est libre. Cela veut dire qu'il est lié. Cela veut dire qu'il faut de l'énergie pour faire sortir l'électron; il faut une énergie de l'ordre de 13,6 ev, pour ioniser un atome d'hydrogène. Mais nous n'avons aucune raison de penser que cela ne puisse être deux ou trois fois cette valeur, ou la moitié – ou $(1/\pi)$ de cette valeur – du fait que nous avons utilisé des arguments si grossiers. Mais nous avons triché, nous avons utilisé toutes les constantes de façon à ce que le résultat soit juste le bon! Ce nombre, 13,6 électron-volts est appelé un Rydberg d'énergie; c'est l'énergie d'ionisation de l'hydrogène.

Nous comprenons maintenant pourquoi nous ne passons pas à travers le plancher. Lorsque nous marchons, nos chaussures, avec tous leurs atomes, appuient sur le plancher et sur tous *ses* atomes. Pour écraser les atomes les uns contre les autres il faudrait confiner les électrons dans un espace très petit et, suivant le principe d'incertitude, leurs impulsions devraient être plus grandes que la moyenne, ce qui implique une grande énergie; la résistance à la compression des atomes est un effet quantique et non un effet classique. Classiquement, si nous poussions tous les électrons et les protons les uns contre les autres nous nous attendrions à ce que l'énergie soit réduite, et le meilleur arrangement de charges positives et négatives en physique classique est obtenu lorsqu'elles sont toutes les unes contre les autres. Ceci était bien connu en physique classique et l'existence de l'atome était une énigme. Bien entendu les physiciens de jadis avaient inventé des moyens de sortir de ces ennuis – mais ne vous en occupez pas, c'est nous qui avons, maintenant, la *bonne* solution!

Incidemment, et quoique nous n'ayons aucun moyen de le comprendre pour le moment, il se trouve que les électrons essayent de rester loin les uns des autres dans toutes les situations où il y a un grand nombre d'électrons. Si un électron occupe une certaine place, un autre ne peut pas occuper la même place. Plus précisément, comme il y a deux cas de spin, deux électrons peuvent être tout près l'un de l'autre, l'un tournant sur lui-même dans un sens et l'autre dans l'autre sens. Mais après cela nous ne pouvons plus en rajouter un autre. Il nous faut mettre les autres ailleurs, et c'est cela la vraie raison pour laquelle la matière est résistante. Si nous pouvions mettre tous les électrons à la même place, la matière pourrait se condenser beaucoup plus qu'elle ne le fait. C'est le fait que les

électrons ne peuvent pas se trouver l'un contre l'autre qui fait que les tables et tous les objets sont solides.

Évidemment, pour comprendre les propriétés de la matière, nous devrons donc utiliser la mécanique quantique et ne pas nous satisfaire de la mécanique classique.

2-5 Niveaux d'énergie

Nous avons parlé de l'atome dans son état d'énergie le plus bas possible, mais il se trouve que l'électron peut faire bien d'autres choses. Il peut s'agiter de façon plus énergique, et il y a donc plusieurs mouvements possibles. Suivant la mécanique quantique, un atome dans un état stationnaire ne peut avoir qu'une énergie bien définie. Faisons un diagramme (Fig. 2-9) sur lequel nous indiquerons les énergies verticalement, et où nous tracerons une ligne horizontale pour chaque valeur permise de l'énergie. Lorsqu'un électron est libre, c'est-à-dire lorsque son énergie est positive, il peut avoir n'importe quelle énergie; il peut se déplacer à n'importe quelle vitesse. Mais les états d'énergie liée ne sont pas arbitraires. L'atome ne peut avoir que l'un ou l'autre d'un ensemble de valeurs permises, telles que celles de la Fig. 2-9.

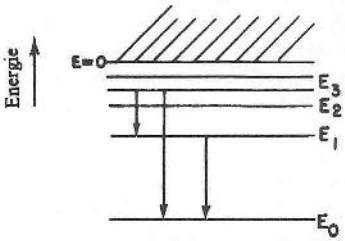


Fig. 2-9. Diagramme d'énergie d'un atome, montrant différentes transitions possibles.

Appelons maintenant E_0, E_1, E_2, E_3, les états d'énergie autorisés. Si un atome est initialement dans l'un de ces « états excités », E_1, E_2, *etc.*, il n'y reste pas éternellement. Tôt ou tard il retombe sur un état inférieur et rayonne de l'énergie sous forme de lumière. La fréquence de la lumière émise est déterminée par la conservation de l'énergie plus la condition quantique que la fréquence de la lumière est reliée à l'énergie de la lumière par (2.1). Par conséquent la fréquence de la lumière qui est libérée dans une transition de l'énergie E_3 à l'énergie E_1 (par exemple) est

$$\omega_{31} = (E_3 - E_1)/\hbar. \tag{2.14}$$

Ceci est alors une fréquence caractéristique de l'atome et définit une raie d'émission spectrale. Une autre transition possible serait de E_3 à E_0. L'énergie serait alors différente

$$\omega_{30} = (E_3 - E_0)/\hbar. \tag{2.15}$$

Une autre possibilité est que, si l'atome est excité dans l'état E_1, il tombe dans

l'état fondamental E_0, en émettant un photon de fréquence

$$\omega_{10} = (E_1 - E_0)/\hbar. \tag{2.16}$$

La raison pour laquelle nous considérons trois transitions est que nous voulons montrer une relation intéressante. Il est facile de voir à partir de (2.14), (2.15) et (2.16) que

$$\omega_{30} = \omega_{31} + \omega_{10}. \tag{2.17}$$

En général, si nous trouvons deux raies spectrales, nous pouvons nous attendre à trouver une autre raie à la somme des fréquences (ou à la différence des fréquences), et à pouvoir comprendre toutes les raies en trouvant une série de niveaux telle que chaque raie corresponde à la différence d'énergie entre une paire de niveaux. Cette remarquable régularité des raies spectrales avait été remarquée avant que la mécanique quantique ne fût découverte, et on l'appelle la *loi de combinaison de Ritz*. Ceci est encore un mystère du point de vue de la mécanique classique. Mais n'insistons pas continuellement sur le fait que la mécanique classique échoue dans le domaine atomique; il semble que nous l'ayons déjà démontré suffisamment bien.

Nous avons déjà parlé de la mécanique quantique comme étant une théorie avec des amplitudes qui se comportent comme des ondes avec certaines fréquences et certains nombres d'ondes. Voyons comment on trouve, en employant le point de vue des amplitudes, que l'atome a des états d'énergie bien définis. C'est là quelque chose que nous ne pouvons pas comprendre avec ce que nous avons dit jusqu'ici, mais nous sommes familiers avec le fait que des ondes enfermées dans un volume clos ont des fréquences bien définies. Par exemple, si des ondes sonores sont enfermées dans un tuyau d'orgue ou dans quelque chose du même genre, elles peuvent vibrer de plusieurs façons et chacune a une fréquence bien définie. Un objet dans lequel des ondes sont enfermées a donc plusieurs fréquences de résonance. C'est donc une propriété des ondes enfermées dans un espace clos – sujet que nous discuterons en détail, avec les formules, plus tard – que ces ondes n'existent que pour certaines fréquences bien définies. Et comme il y a une relation générale entre les fréquences des amplitudes et l'énergie, nous ne sommes pas surpris de trouver des énergies bien définies associées aux électrons dans les atomes.

2-6 Implications philosophiques

Nous allons discuter brièvement quelques-unes des implications philosophiques de la mécanique quantique. Comme toujours, il y a deux aspects du problème: d'une part les implications philosophiques de la physique, et d'autre part l'extrapolation de sujets philosophiques dans d'autres domaines. Lorsque des idées philosophiques associées avec la science sont appliquées à d'autres domaines, elles sont d'habitude complètement distordues. Nous allons donc, autant que possible, limiter nos remarques à la physique.

Tout d'abord, l'idée la plus intéressante est celle du principe d'incertitude; faire une observation affecte un phénomène. On a toujours su que faire des observations affectait les phénomènes, mais le point important est que cet effet ne peut pas être négligé ou minimisé ou rendu arbitrairement petit en arrangeant l'appareil. Lorsque nous observons un certain phénomène, il n'y a rien à faire pour éviter de perturber le système; il y a une perturbation minimum et *elle est nécessaire à la cohérence de l'interprétation.*

L'observateur était quelquefois important en physique préquantique, mais seulement d'une façon triviale. On a soulevé la question: si un arbre tombe au milieu d'une forêt et s'il n'y a personne pour l'entendre tomber fait-il du bruit? Un *véritable* arbre tombant dans une *véritable* forêt fait évidemment du bruit même si personne n'est présent. Même si personne n'est là pour l'entendre, il y a d'autres traces qui restent. Le son aura secoué quelques feuilles, et si nous étions suffisamment attentifs nous pourrions trouver que quelque épine a frotté contre une feuille et a fait une petite rayure qui ne pourrait pas être expliquée, sauf si nous supposions que la feuille vibrait. Il nous faudrait donc admettre, en un certain sens, qu'il y a eu un son de produit. Nous pourrions demander: y eut-il une *sensation* de son? Non, car les sensations ont à faire avec la conscience, probablement. Et nous ne savons pas si les fourmis sont conscientes, et s'il y avait des fourmis dans la forêt ou encore si l'arbre était conscient. Laissons le problème à ce point.

Une autre chose sur laquelle les gens ont beaucoup insisté depuis que la mécanique quantique a été développée est l'idée que nous ne devrions pas parler de choses que nous ne pouvons pas mesurer. (En fait la théorie de la relativité dit aussi cela.) Une chose n'a aucune place dans la théorie, sauf si elle peut être définie par une mesure. Et, comme on ne peut pas définir par la mesure une valeur précise de l'impulsion d'une particule localisée, l'impulsion n'a par conséquent aucune place dans la théorie. L'idée que c'était là ce qui n'allait pas dans la théorie classique est une *idée fausse*, qui vient d'une analyse grossière de la situation. Ce n'est pas parce que nous ne pouvons pas *mesurer* l'impulsion et la position simultanément que, *a priori*, nous *ne pouvons pas* en parler. Cela signifie seulement que nous *n'avons pas besoin* d'en parler. Dans les sciences, la situation est la suivante: un concept ou une idée qui ne peuvent pas être mesurés ou qui ne peuvent pas être reliés directement à l'expérience peuvent être utiles ou ne pas l'être. Ils ne sont pas nécessaires dans la théorie. En d'autres termes, supposons que nous comparions la théorie classique du Monde avec la théorie quantique du Monde et supposons qu'il soit vrai expérimentalement que nous ne puissions mesurer l'impulsion et la position qu'approximativement. La question qui se pose est de savoir si les *idées* de position exacte et d'impulsion exacte d'une particule sont valides ou non. La théorie classique admet les idées; la théorie quantique ne les admet pas. Ceci ne veut pas dire, en soi, que la théorie classique était fausse. Lorsque la nouvelle mécanique quantique fut découverte, les physiciens classiques, – ce qui incluait tout le monde sauf Heisenberg, Schrödinger et Born – dirent « écoutez, votre théorie n'est bonne à rien puisque vous ne pouvez pas répondre à des questions comme: quelle est la position exacte de la particule? par quel trou passe-t-elle?, et quelques autres. » La réponse de Heisenberg fut: « je n'ai pas besoin de répondre à de telles questions parce que vous ne pouvez pas les poser expérimentalement. » Nous *n'avons pas* à nous les poser. Considérons deux théories (a) et (b); (a) contient une idée qui ne peut pas être vérifiée directement mais qui est utilisée dans l'analyse, et l'autre (b), ne contient pas cette idée. Si elles sont en désaccord dans leurs prédictions on ne peut pas prétendre que (b) est fausse du fait qu'elle ne peut pas expliquer l'idée de (a) puisque cette idée est l'une des choses qui ne peut pas être vérifiée directement. Il est toujours bon de connaître les idées qui ne peuvent pas être vérifiées directement, mais il n'est pas nécessaire de les supprimer. Il n'est pas vrai que nous puissions faire avancer la science en n'utilisant que les concepts qui sont directement sujets à l'expérience.

Dans la mécanique quantique elle-même, il y a une amplitude de probabilité, et il y a beaucoup d'autres concepts que nous ne pouvons pas mesurer directement. Le fondement

de la science est sa capacité à *prédire*. Prédire signifie dire ce qui se produira dans une expérience qui n'a encore jamais été faite. Comment pouvons-nous faire cela? En supposant que nous savons ce qui est là, indépendamment de l'expérience. Nous devons extrapoler les expériences dans une région où elles n'ont jamais été faites auparavant. Nous devons prendre nos concepts et les étendre à des domaines où ils n'ont encore jamais été vérifiés. Si nous ne faisons pas cela, nous ne pouvons pas prédire. Il était donc parfaitement raisonnable pour le physicien classique de continuer gaiement son chemin et de supposer que la position – qui de toute évidence a une signification pour une balle – a aussi une signification pour l'électron. Ce n'était pas de la stupidité. C'était une façon raisonnable de procéder. Aujourd'hui nous disons que la relativité est vraie à toutes les énergies, mais, un de ces jours, quelqu'un peut très bien arriver et nous montrer combien nous étions stupides. Ce n'est qu'en prenant nos responsabilités que nous pouvons savoir où nous sommes « stupides », si bien que toute l'idée est de prendre nos responsabilités. Et la seule façon de nous apercevoir que nous sommes dans l'erreur est de découvrir d'abord *quelles* sont nos prédictions. Il est absolument nécessaire d'échafauder des constructions de l'esprit.

Nous avons déjà fait quelques remarques sur l'indéterminisme de la mécanique quantique. Plus précisément sur le fait que nous sommes incapables de prédire ce qui arrivera dans des conditions physiques données, définies aussi soigneusement que possible. Si nous prenons un atome qui est dans un état excité et qui est sur le point d'émettre un photon, nous ne pouvons pas dire *quand* il émettra le photon. Il a une certaine amplitude pour émettre le photon à n'importe quel instant et nous pouvons seulement prédire la probabilité d'émission; nous ne pouvons pas prédire le futur exactement. Ceci a donné lieu à toutes sortes de non-sens et de questions sur la signification du libre arbitre, et sur l'idée que le monde est incertain.

Il nous faut donc bien insister sur le fait que la physique classique est aussi non déterministe, en un certain sens. On considère d'habitude que cet indéterminisme, le fait que nous ne pouvons pas prédire le futur est une caractéristique importante de la mécanique quantique et on dit aussi que cela explique le comportement de l'esprit humain, le sentiment de libre arbitre, etc. Mais si le monde *était* classique, – si les lois de la mécanique étaient classiques – il n'est pas évident que l'esprit humain s'en trouverait changé. Il est vrai classiquement que si nous connaissions la position et la vitesse de chaque particule dans le monde, ou dans une boîte pleine de gaz, nous pourrions prédire exactement ce qui arrivera. Et par conséquent le monde classique est déterministe. Supposons cependant, que nous ne disposions que d'une précision limitée et que nous ne sachions pas exactement où est un atome à mieux que, disons, un milliardième près. Alors, lorsque cet atome se déplace, il bouscule d'autres atomes, et comme nous ne connaissions pas sa position à mieux qu'un milliardième, nous trouvons une erreur sur la position encore plus grande après la collision. Et bien entendu, celle-ci est amplifiée par la collision suivante si bien que si nous partons avec seulement une très petite erreur, celle-ci est rapidement magnifiée et devient une très grande incertitude. Pour donner un exemple: lorsque de l'eau tombe du haut d'une digue, elle éclabousse. Si nous nous tenons tout près, une goutte atterrira sur notre nez de temps à autre. Ceci semble complètement aléatoire et cependant un tel comportement serait prédit par des lois purement classiques. La position exacte de toutes les gouttes dépend du mouvement précis de l'eau avant qu'elle n'atteigne la digue. Comment? Les plus petites irrégularités sont amplifiées en tombant, si bien que nous obtenons une distribution complètement au hasard. Manifestement, nous ne pouvons pas réellement prédire la position des

gouttes sauf si nous connaissons le mouvement de l'eau avec une *exactitude absolue*.

Pour être plus précis, étant donné une précision arbitraire, et aussi grande soit-elle, on peut trouver un intervalle de temps assez grand pour que nous ne puissions pas faire de prédictions valides après un tel intervalle.

Maintenant, le point important est que cet intervalle de temps n'est pas très grand. Ce n'est pas un million d'années si la précision est d'un milliardième. Le temps ne croît en fait que logarithmiquement avec la précision, et il se trouve que nous perdons toute notre information en un temps très, très petit. Si la précision est choisie de l'ordre de un milliardième de milliardième de milliardième – et quel que soit le nombre de milliards que nous prenions – tant que nous nous arrêtons quelque part – nous trouvons un temps plus court que le temps qu'il nous a fallu pour énoncer la précision – après quoi nous ne pouvons plus prédire ce qui se passera. Par conséquent, il n'est pas juste de dire que nous aurions dû réaliser plus tôt que le déterminisme classique ne permettait même pas d'espérer comprendre l'apparente liberté et l'indéterminisme de l'esprit humain, pas plus qu'il n'est juste d'accueillir la mécanique quantique comme nous délivrant d'un univers « complètement mécanique ». Car d'un point de vue pratique, il y avait déjà indéterminisme en mécanique classique.

3

Amplitudes de probabilité

3-1 Lois de combinaison des amplitudes

3-2 Interférences obtenues avec deux fentes

3-3 Diffusion par un cristal

3-4 Particules identiques

3-1 Lois de combinaison des amplitudes

Quand Schrödinger découvrit le premier les lois correctes de la mécanique quantique, il écrivit une équation qui donnait l'amplitude pour trouver une particule en différents endroits. Cette équation était très similaire à celles qui étaient déjà connues des physiciens de l'époque classique et que ceux-ci avaient utilisées pour décrire le mouvement de l'air dans une onde sonore, pour la transmission de la lumière, etc. si bien que, pendant les débuts de la mécanique quantique on passa beaucoup de temps à résoudre cette équation. Mais en même temps, on commençait à comprendre, avec Born et Dirac en particulier, les idées physiques foncièrement nouvelles de la mécanique quantique. Tandis que celle-ci continuait à se développer, il apparut qu'il y avait un grand nombre de choses qui n'étaient pas directement impliquées par l'équation de Schrödinger, telles que le spin de l'électron et différents phénomènes relativistes. Traditionnellement, tous les cours de mécanique quantique commencent de la même façon, en retraçant le chemin parcouru au cours de l'évolution historique du sujet. On apprend tout d'abord beaucoup de choses sur la mécanique classique de façon à être prêt à comprendre l'équation de Schrödinger. On passe ensuite beaucoup de temps à la résoudre dans différents cas. C'est seulement après une étude détaillée de cette équation que l'on aborde le sujet « avancé » du spin de l'électron.

Nous avions initialement pensé que la bonne façon de conclure ce cours de physique était de montrer comment résoudre les équations de la physique classique dans des situations compliquées telles que des ondes sonores dans une enceinte ou différents modes des ondes électromagnétiques dans des cavités cylindriques, etc. C'était le plan original de ce cours. Cependant, nous avons décidé d'abandonner ce plan et de le remplacer par une introduction à la mécanique quantique. Nous en sommes arrivés à la conclusion que ce qui est habituellement appelé mécanique quantique avancée est en fait tout à fait simple. Les mathématiques qui sont requises sont particulièrement simples; elles ne comprennent que de simples opérations algébriques et pas d'équation différentielle ou, tout au plus, quelques-unes parmi les plus simples. Le seul problème est que c'est un grand pas à faire que de renoncer à décrire *en détail* le comportement des particules dans l'espace. Nous allons donc essayer de faire ceci: vous parler de ce que l'on appelle par convention

les parties « avancées » de la mécanique quantique. Mais nous pouvons vous assurer qu'il s'agit là, à tous points de vue, des parties les plus simples aussi bien que les plus fondamentales. A parler franchement il s'agit là d'une expérience pédagogique; ceci n'a jamais été fait auparavant, pour autant que nous le sachions.

Bien entendu, la difficulté en la matière vient de ce que le comportement des choses en mécanique quantique est tout à fait étrange. Personne n'a une expérience quotidienne sur laquelle s'appuyer pour obtenir une idée grossière et intuitive de ce qui peut se passer. Si bien qu'il y a deux façons de présenter le sujet: nous pourrions soit faire une description physique, mais assez grossière de ce qui peut se passer, en vous disant plus ou moins ce qui se passe sans vous donner des lois précises, soit en vous donnant les lois précises sous leur forme abstraite. Mais, du fait de leur abstraction vous ne pourriez pas savoir ce qu'elles veulent dire d'un point de vue physique. La dernière méthode n'est pas satisfaisante parce qu'elle est complètement abstraite, et la première laisse un sentiment d'inconfort parce qu'on ne sait pas exactement ce qui est vrai et ce qui est faux. Nous ne sommes pas très sûrs de la façon de surmonter cette difficulté. Vous noterez, en fait, que ce problème était apparent dans les chapitres 1 et 2. Le premier chapitre était relativement précis, mais le second était une description grossière des caractéristiques de différents phénomènes. Ici, nous essaierons de trouver un juste milieu entre ces deux extrêmes.

Nous commencerons ce chapitre en traitant quelques idées générales de la mécanique quantique. Quelques énoncés seront parfaitement précis, d'autres seulement partiellement précis. Il sera difficile de vous dire au fur et à mesure de l'exposé ce qui est précis et ce qui ne l'est pas mais, lorsque vous aurez lu le livre, vous vous rendrez compte, en revenant en arrière, de ce qui était précis et de ce qui était approximatif. Les chapitres qui suivront celui-ci ne seront pas si imprécis. En fait, une des raisons pour lesquelles nous avons soigneusement essayé d'être précis dans le chapitre suivant est que nous pourrons ainsi montrer une des plus belles qualités de la mécanique quantique – comment on peut déduire tant de choses en partant de si peu.

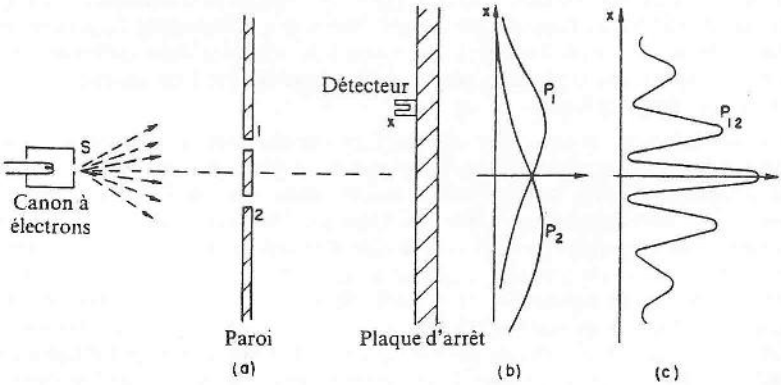


Fig. 3-1. Expérience d'interférences avec des électrons.

Nous commencerons par discuter à nouveau la superposition des *amplitudes de probabilité*. A titre d'exemple nous nous référerons à l'expérience décrite au chapitre 1 et indiquée à nouveau sur la Fig. 3-1. Nous avons une source de particules, disons d'électrons, et, derrière, une paroi avec deux fentes; au-delà de cette paroi, il y a un détecteur placé en x. Nous cherchons la probabilité de trouver une particule en x. Notre *premier principe général* de la mécanique quantique est que la *probabilité* pour que la particule arrive en x après avoir quitté la source s peut être représentée quantitativement par le carré du module d'un nombre complexe appelé l'*amplitude de probabilité* – qui est dans ce cas « l'amplitude pour que la particule aille de s à x ». Nous utiliserons de telles amplitudes si souvent que nous employerons une notation abrégée – inventée par Dirac et d'un usage général en mécanique quantique – pour exprimer cette idée. Nous écrivons l'amplitude de probabilité de la façon suivante:

$$\langle \text{Particule arrivant en } x \mid \text{particule quittant } s \rangle. \tag{3.1}$$

En d'autres termes, les deux crochets $\langle\ \rangle$ forment un signe équivalent à « l'amplitude pour que »; l'expression à la droite de la barre verticale donne toujours la condition *initiale* et celle à gauche la condition *finale*. Quelquefois il sera également commode d'abréger encore plus et d'écrire les conditions initiales et finales comme de simples lettres. Par exemple, il nous arrivera d'écrire l'amplitude (3.1) comme

$$\langle x \mid s \rangle. \tag{3.2}$$

Nous voulons insister sur le fait qu'une telle amplitude n'est rien d'autre qu'un simple nombre, mais un nombre *complexe*.

Nous avons déjà vu dans la discussion du chapitre 1 que lorsque la particule dispose de deux voies pour atteindre le détecteur la probabilité n'est pas la somme des deux probabilités mais doit être écrite comme le module du carré de la somme des deux amplitudes. Nous avons vu que la probabilité pour qu'un électron atteigne le détecteur lorsque les deux voies sont ouvertes est

$$P_{12} = |\phi_1 + \phi_2|^2. \tag{3.3}$$

Nous voulons maintenant exprimer ce résultat avec notre nouvelle notation. Cependant, nous voulons tout d'abord énoncer notre *deuxième principe général* de la mécanique quantique: quand une particule dispose de deux voies pour atteindre un état donné, l'amplitude totale pour le phénomène est la *somme des amplitudes* pour les deux voies considérées séparément. Avec notre nouvelle notation, nous écrivons

$$\langle x \mid s \rangle_{\text{les deux trous ouverts}} = \langle x \mid s \rangle_{\text{à travers 1}} + \langle x \mid s \rangle_{\text{à travers 2}}. \tag{3.4}$$

Incidemment, nous allons supposer que les trous 1 et 2 sont suffisamment petits pour que, lorsque nous disons qu'un électron passe à travers un trou, nous n'ayons pas à nous demander par quelle partie du trou il est passé. Nous pourrions évidemment diviser chaque trou en deux parties avec une certaine amplitude pour que l'électron passe par le haut du trou et une autre pour qu'il passe par le bas du trou et ainsi de suite. Nous supposerons que le trou est assez petit pour que nous n'ayons pas à nous soucier de tels détails. Ceci est lié à notre parti pris de n'être qu'approximatifs. Tout ceci peut être rendu beaucoup plus précis mais nous ne voulons pas le faire à ce niveau.

Nous voulons écrire maintenant de façon détaillée ce que nous pouvons dire de l'amplitude pour que l'électron atteigne le détecteur en x en passant par le trou 1. Nous pouvons faire cela en utilisant notre *troisième principe général:* quand une particule passe par une voie particulière, l'amplitude pour cette voie peut être écrite comme le *produit* de l'*amplitude* pour une partie du chemin par l'*amplitude* pour le reste du chemin. Avec le dispositif de la Fig. 3-1, l'amplitude pour aller de s à x en passant par le trou 1 est égale à l'amplitude pour aller de s à 1 multipliée par l'amplitude pour aller de 1 à x.

$$\langle x \mid s\rangle_{\text{via } 1} = \langle x \mid 1\rangle\langle 1 \mid s\rangle. \tag{3.5}$$

Une fois de plus, ce résultat n'est pas complètement précis. Nous devrions aussi inclure un facteur pour l'amplitude pour que l'électron passe à travers le trou 1; mais dans le cas présent nous avons un simple trou et nous prendrons ce facteur égal à l'unité.

Vous noterez que l'Eq. (3.5) semble être écrite à l'envers. Elle doit être lue de la droite vers la gauche: l'électron va de s à 1 et ensuite de 1 à x. En résumé si les événements se produisent successivement, c'est-à-dire, si vous pouvez analyser une des routes suivies par la particule en disant: elle fait ceci, puis elle fait ceci et ensuite elle fait encore cela – l'amplitude résultante pour cette route se calcule en multipliant dans l'ordre les amplitudes pour chacun des événements successifs. En utilisant cette loi nous pouvons récrire l'Eq. (3.4) comme

$$\langle x \mid s\rangle_{\text{à travers les deux trous}} = \langle x \mid 1\rangle\langle 1 \mid s\rangle + \langle x \mid 2\rangle\langle 2 \mid s\rangle.$$

Nous voulons montrer maintenant qu'en utilisant ces seuls principes nous pouvons résoudre un problème beaucoup plus compliqué, tel celui qui est décrit dans la Fig. 3-2. Nous avons là deux parois, l'une avec deux trous 1 et 2 et l'autre avec trois trous a, b et c. Derrière la deuxième paroi il y a un détecteur placé en x et nous voulons connaître l'amplitude pour qu'une particule arrive en ce point. Eh bien, une des façons dont vous pouvez trouver cela consiste à calculer la superposition ou interférence des différentes ondes transmises; mais vous pouvez aussi le faire en disant qu'il y a six routes possibles et en superposant les amplitudes pour chacune d'entre elles. L'électron peut passer à travers le trou 1, puis à travers le trou a, et ensuite aller en x, ou bien il peut passer à travers le trou 1, puis à travers le trou b, et ensuite aller en x; et ainsi de suite. D'après notre second principe, les amplitudes pour les différentes routes possibles s'ajoutent, si bien que nous pouvons

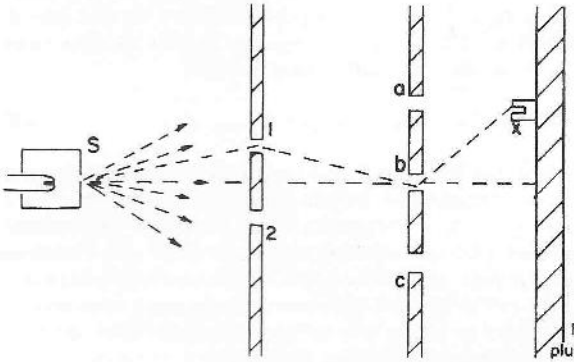


Fig. 3-2. Une expérience d'interférences plus compliquée.

écrire l'amplitude pour aller de s à x comme la somme de six amplitudes distinctes. Par ailleurs, en utilisant le troisième principe, chacune de ces amplitudes peut être écrite comme le produit de trois amplitudes. Par exemple l'une d'entre elles est l'amplitude de s à 1 que multiplie l'amplitude de 1 à a, que multiplie l'amplitude de a à x. En utilisant notre notation abrégée, nous pouvons écrire l'amplitude complète pour aller de s à x comme

$$\langle x \mid s\rangle = \langle x \mid a\rangle\langle a \mid 1\rangle\langle 1 \mid s\rangle + \langle x \mid b\rangle\langle b \mid 1\rangle\langle 1 \mid s\rangle + \cdots + \langle x \mid c\rangle\langle c \mid 2\rangle\langle 2 \mid s\rangle.$$

Nous pouvons gagner de la place en employant pour la sommation la notation

$$\langle x \mid s\rangle = \sum_{\substack{i=1,2\\ \alpha=a,b,c}} \langle x \mid \alpha\rangle\langle \alpha \mid i\rangle\langle i \mid s\rangle. \tag{3.6}$$

Pour pouvoir faire un calcul en utilisant ces méthodes il est évidemment nécessaire de connaître l'amplitude pour aller d'un endroit à un autre. Nous allons donner une idée grossière d'une amplitude de ce genre. Nous laissons de côté certaines choses comme la polarisation de la lumière ou le spin de l'électron mais, à part cela, notre description est tout à fait correcte. Nous vous la donnons de façon que vous puissiez résoudre des problèmes comprenant des combinaisons variées de fentes. Supposez qu'une particule ayant une énergie définie voyage dans le vide d'une position $\mathbf{r}_1$ à une position $\mathbf{r}_2$. En d'autres mots c'est une particule libre, sur laquelle aucune force ne s'exerce. A un facteur numérique multiplicatif près, l'amplitude pour aller de $\mathbf{r}_1$ à $\mathbf{r}_2$ est

$$\langle r_2 \mid r_1\rangle = \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}_{12}/\hbar}}{r_{12}}, \tag{3.7}$$

où $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, et $\mathbf{p}$ est l'impulsion, qui est reliée à l'énergie E par l'équation relativiste

$$p^2c^2 = E^2 - (m_0c^2)^2,$$

ou bien par l'équation non relativiste

$$\frac{p^2}{2m} = \text{énergie cinétique.}$$

L'équation (3.7) dit en fait que la particule a des propriétés ondulatoires, car l'amplitude se propage comme une onde avec un nombre d'ondes égal à l'impulsion divisée par $\hbar$.

Dans le cas le plus général, l'amplitude et la probabilité correspondante dépendent aussi du temps. Dans la plupart de ces discussions préliminaires, nous supposerons que la source émet toujours les particules avec une énergie donnée si bien que nous n'aurons pas à nous soucier du temps. Mais, d'une façon générale, nous pourrions nous poser d'autres questions. Supposez qu'une certaine particule soit émise en un certain point P au temps t et supposez que vous vouliez connaître l'amplitude pour qu'elle atteigne une certaine position, disons $\mathbf{r}$, à un temps ultérieur. Ceci pourrait être représenté symboliquement comme l'amplitude $\langle \mathbf{r}, t = t_1 \mid P, t = 0\rangle$. Ceci dépend clairement à la fois de $\mathbf{r}$ et de t. Vous obtiendrez des résultats différents si vous placez un détecteur dans différentes positions et si vous faites des mesures à différents temps. En général, cette fonction de $\mathbf{r}$ et de t satisfait une équation différentielle qui est

une équation d'onde. Par exemple, dans le cas non relativiste, c'est l'équation de Schrödinger. On a alors une équation d'onde analogue à celle des ondes électromagnétiques ou des ondes sonores dans un gaz. Cependant, il faut insister sur le fait que la fonction d'onde qui satisfait l'équation n'est pas comme une onde réelle dans l'espace: on ne peut attribuer aucune sorte de réalité à cette onde comme on le fait pour une onde sonore.

Bien que l'on puisse être tenté de raisonner en termes d'« ondes corpusculaires » lorsque que l'on traite le cas d'une seule particule, ceci n'est pas une bonne idée, car s'il y a, disons, deux particules, l'amplitude pour trouver l'une en $\mathbf{r}_1$ et l'autre en $\mathbf{r}_2$ n'est pas une simple onde dans l'espace à trois dimensions mais dépend de *six* variables d'espace $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$. Si par exemple nous traitons deux ou un plus grand nombre de particules, nous aurons besoin du principe additionnel suivant: à condition que les deux particules n'interagissent pas, l'amplitude pour qu'une particule fasse quelque chose *et* que l'autre fasse autre chose est le produit des amplitudes pour que chacune fasse chaque chose séparément. Par exemple, si $\langle a \mid s\rangle$ est l'amplitude pour que la particule 1 aille de s à a et si $\langle b \mid s\rangle$ est l'amplitude pour que la particule 2 aille de s à b, l'amplitude pour que ces *deux* choses arrivent à la fois est

$$\langle a \mid s_1\rangle\langle b \mid s_2\rangle.$$

Il y a un autre point sur lequel nous devons insister. Supposons que nous ne sachions pas d'où les particules de la Fig. 3-2 viennent avant d'arriver aux trous 1 et 2 de la première paroi. Nous pouvons encore faire une prédiction sur ce qui arrivera au-delà de la paroi (par exemple, pour l'amplitude d'arrivée en x) à la condition que l'on nous donne deux nombres: l'amplitude d'arrivée en 1 et l'amplitude d'arrivée en 2. En d'autres termes, puisque l'on multiplie les amplitudes pour des événements successifs, comme le montre l'Eq. (3.6), vous n'avez besoin pour continuer l'analyse que de deux nombres – dans ce cas particulier $\langle 1 \mid s\rangle$ et $\langle 2 \mid s\rangle$. Ces deux nombres complexes sont suffisants pour prédire tout le futur. C'est cela, réellement, qui rend la mécanique quantique facile. Il se trouve que c'est justement cela que nous allons faire dans les chapitres suivants lorsque nous spécifierons des conditions initiales en fonction de deux (ou de quelques) nombres. Bien sûr, ces nombres dépendent de la position de la source, et éventuellement d'autres détails de l'appareillage, mais étant donné ces deux nombres nous avons nul besoin de connaître ces détails.

3-2 Interférences obtenues avec deux fentes

Nous voudrions maintenant revenir à un sujet que nous avons déjà discuté quelque peu au chapitre 1. Cette fois-ci, nous allons utiliser toute la puissance de l'idée d'amplitude pour vous montrer comment cela marche. Nous reprenons l'expérience de la Fig. 3-1, mais nous ajoutons maintenant une source de lumière derrière les deux trous, comme sur la Fig. 3-3. Dans le chapitre 1, nous avons découvert le résultat intéressant que voici: lorsque nous regardions derrière la fente 1 et voyions, venant de là, un photon diffusé, alors la distribution en x obtenue pour les électrons émis en coïncidence avec ces photons était la même que si la fente 2 était fermée. La distribution totale des électrons qui avaient été vus soit près de la fente 1, soit près de la fente 2 était la somme des distributions (dues à chaque fente) et était complètement différente de la distribution obtenue quand la lumière était éteinte. Ceci était vrai au moins lorsque nous utilisions une lumière de longueur d'onde suffisamment petite. Si nous augmentions la longueur d'onde

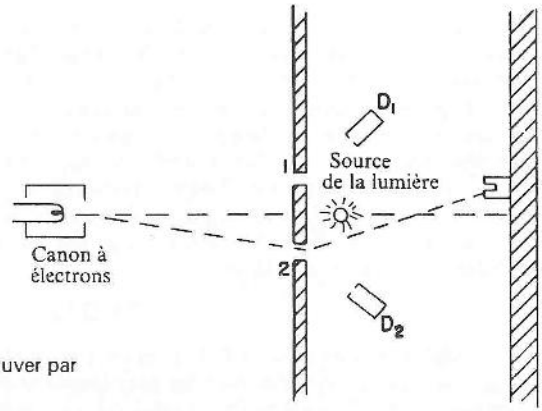


Fig. 3-3. Une expérience pour trouver par quel trou est passé l'« électron ».

de telle façon qu'il soit impossible de savoir avec certitude près de quel trou la diffusion avait eu lieu, la distribution devenait de plus en plus semblable à celle obtenue quand la source de lumière était éteinte.

Examinons ce qui se passe en utilisant notre nouvelle notation et les principes de combinaison des amplitudes. Pour simplifier l'écriture, nous pouvons encore employer ϕ_1 pour l'amplitude pour que l'électron atteigne x par le trou 1, c'est-à-dire

$$\phi_1 = \langle x \mid 1\rangle\langle 1 \mid s\rangle.$$

De même, ϕ_2 signifiera l'amplitude pour que l'électron atteigne le détecteur en passant par le trou 2:

$$\phi_2 = \langle x \mid 2\rangle\langle 2 \mid s\rangle.$$

Ces amplitudes correspondent au passage à travers les deux trous et à l'arrivée en x lorsqu'il n'y a pas de lumière. Maintenant, s'il y a une source de lumière nous pouvons nous poser la question: « quelle est l'amplitude pour le phénomène au cours duquel l'électron quitte s, un photon est émis par la source de lumière L, puis, l'électron atteint x et le photon est vu derrière la fente 1? » Supposons que nous observions le photon derrière la fente 1 au moyen d'un détecteur D_1, comme l'indique la Fig. 3-3, et supposons aussi que nous utilisions un détecteur semblable D_2 pour compter les photons diffusés derrière le trou 2. Nous aurons une amplitude pour qu'un photon arrive en D_1 et un électron en x, et une autre amplitude pour qu'un photon arrive en D et un électron en x. Essayons de les calculer.

Bien que nous n'ayons pas les formules mathématiques correctes pour tous les facteurs qui interviennent dans ce calcul, vous en comprendrez l'esprit dans la discussion suivante. Tout d'abord, nous avons l'amplitude $\langle 1 \mid s\rangle$ pour que l'électron aille de la source au trou 1. Ensuite, nous pouvons supposer qu'il y a une certaine amplitude pour que l'électron diffuse un photon vers le détecteur D_1 tandis qu'il est près du trou 1. Représentons cette amplitude par a. Nous avons ensuite l'amplitude $\langle x \mid 1\rangle$ pour que l'électron aille de la fente 1 au détecteur d'électrons placé en x. L'amplitude pour que l'électron aille de s à x à travers la fente 1, *et* pour qu'il diffuse un photon vers D_1 est alors

$$\langle x \mid 1\rangle\, a\, \langle 1 \mid s\rangle.$$

Soit, dans notre précédente notation $a\phi_1$.

Il y a également une certaine amplitude pour qu'un électron passant à travers la fente 2 diffuse un photon vers le compteur D_1. Vous allez dire, « mais c'est impossible; comment peut-il diffuser un photon vers le compteur D_1, si celui-ci ne regarde que vers le trou 1 ». Si la longueur d'onde est suffisamment grande, il y a des effets de diffraction, et cela est certainement possible. Si l'appareil est bien construit et si nous utilisons des photons de petite longueur d'onde, alors l'amplitude pour qu'un photon soit diffusé vers le détecteur 1, par un électron situé en 2 est très petite. Mais, pour conserver sa généralité à notre discussion, nous tiendrons compte du fait qu'il y a toujours une telle amplitude que nous appellerons b. Alors l'amplitude pour qu'un électron passe à travers la fente 2 *et* diffuse un photon vers D_1 est

$$\langle x \mid 2\rangle\, b\, \langle 2 \mid s\rangle = b\phi_2.$$

L'amplitude pour trouver l'électron en x et le photon en D_1 est la somme de deux termes, un pour chacun des chemins possibles pour l'électron. Chaque terme est en fait composé de deux facteurs: d'abord, celui qui correspond au passage de l'électron à travers un trou, et ensuite, celui qui correspond à la diffusion du photon vers le détecteur 1 par un tel électron; nous avons donc

$$\left\langle \begin{matrix}\text{électron en } x \\ \text{photon en } D_1\end{matrix} \;\middle|\; \begin{matrix}\text{électron quittant } s \\ \text{photon quittant } L\end{matrix} \right\rangle = a\phi_1 + b\phi_2. \tag{3.8}$$

Nous pouvons obtenir une expression similaire lorsque le photon est trouvé dans l'autre détecteur D_2. Si nous supposons par simplicité que le système est symétrique, alors a est aussi l'amplitude pour qu'il y ait un photon en D_2 lorsque l'électron passe à travers le trou 2, et b est l'amplitude pour qu'il y ait un photon en D_2 lorsque l'électron passe à travers le trou 1. L'amplitude totale correspondante pour un photon en D_2 et un électron en x est

$$\left\langle \begin{matrix}\text{électron en } x \\ \text{photon en } D_2\end{matrix} \;\middle|\; \begin{matrix}\text{électron quittant } s \\ \text{photon quittant } L\end{matrix} \right\rangle = a\phi_2 + b\phi_1. \tag{3.9}$$

Nous avons maintenant terminé. Nous pouvons facilement calculer la probabilité dans des situations variées. Supposons que nous voulions connaître avec quelle probabilité nous pouvons obtenir un coup en D_1 et un électron en x. Ce sera la valeur absolue du carré de l'amplitude donnée par l'Eq. (3.8), précisément $|a\phi_1 + b\phi_2|^2$. Regardons plus soigneusement cette expression. Tout d'abord, si b est nul – ce que nous voudrions obtenir en construisant l'appareil – alors la réponse est simplement $|\phi_1|^2$ diminué par le facteur $|a|^2$. C'est là la distribution de probabilité que vous obtiendriez s'il n'y avait qu' n seul trou – comme le montre le dessin de la Fig. 3-4 (a). Par ailleurs, si la longueur d'onde est très grande, la diffusion de lumière derrière le trou 2 vers D_1 peut être exactement la même que pour le trou 1. Quoique a et b puissent contenir des phases différentes, nous pouvons considérer le cas simple dans lequel les deux phases sont égales. Si a est pratiquement égal à b, la probabilité totale devient $|\phi_1 + \phi_2|^2$ multiplié par $|a|^2$, puisque a peut être mis en facteur. Mais ceci n'est autre que la distribution de probabilité que nous aurions obtenue sans aucun photon du tout. Par conséquent, dans le cas où la longueur d'onde est très grande et où la détection des photons est inefficace, vous retrouvez la distribution initiale où les effets d'interférences sont apparents, comme le montre la Fig. 3-4(b). Dans le cas où la détection des photons est partiellement efficace, il y a interférence entre beaucoup de ϕ_1 et un peu de ϕ_2, et vous obtenez une distribution intermédiaire

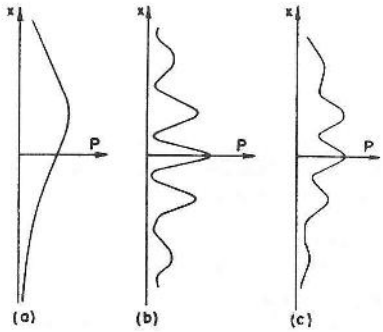


Fig. 3-4. La probabilité de compter un électron en x en coïncidence avec un photon en D dans l'expérience de la Fig. 3-3 pour: (a) $b=0$; (b) $b=a$; (c) $0<b<a$.

telle que celle qui est esquissée sur la Fig. 3-4(c). Il est inutile de dire que, si nous cherchons une coïncidence entre les photons détectés en D_2 et les électrons en x, nous obtiendrons le même genre de résultat. Si vous vous rappelez la discussion du chapitre 1, vous verrez que ces résultats en constituent une description quantitative.

Maintenant il y a un point sur lequel nous voudrions insister pour que vous évitiez une erreur courante. Supposez que vous vouliez seulement l'amplitude pour que l'électron arrive en x, *quel que soit* le détecteur D_1 ou D_2 touché par le photon. Devez-vous ajouter les amplitudes données par les Eq. (3.8) et (3.9)? Non! Vous ne devez *jamais ajouter* des *amplitudes* qui *correspondent à des états finals différents et distincts*. Une fois que le photon est détecté par un des compteurs de photon, nous pouvons toujours déterminer, si nous le voulons, laquelle des deux possibilités s'est réalisée, sans pour cela perturber le système. Chacune a une probabilité complètement indépendante de l'autre. Nous répétons: n'ajoutez pas les amplitudes pour des conditions *finales* différentes; par « finales » nous voulons dire: les conditions qui correspondent au moment où nous voulons obtenir la *probabilité* – c'est-à-dire quand l'expérience est « terminée ». Par contre vous ajouterez les amplitudes pour des possibilités différentes et *indiscernables* au cours d'une même expérience, c'est-à-dire avant que le phénomène ne soit complètement achevé. A la fin du phénomène vous pouvez dire que vous « ne désirez pas regarder les photons ». C'est votre affaire, mais vous n'ajoutez pas pour autant les amplitudes. La nature ne sait pas ce que vous êtes en train de regarder, et elle se comporte à sa façon, que vous daigniez ou non prendre note des résultats. Nous ne devons donc pas ajouter les amplitudes dans ce cas. Nous prenons d'abord le carré des amplitudes pour tous les différents événements finals possibles, puis nous en prenons la somme. Le résultat correct pour un électron en x et un photon soit en D_1, soit en D_2 est

$$\left|\left\langle\begin{matrix}\text{e en } x\\ \text{ph en } D_1\end{matrix}\middle|\begin{matrix}\text{e de } s\\ \text{ph de } L\end{matrix}\right\rangle\right|^2+\left|\left\langle\begin{matrix}\text{e en } x\\ \text{ph en } D_2\end{matrix}\middle|\begin{matrix}\text{e de } s\\ \text{ph de } L\end{matrix}\right\rangle\right|^2$$

$$=|a\phi_1+b\phi_2|^2+|a\phi_2+b\phi_1|^2. \tag{3.10}$$

3-3 Diffusion par un cristal

Notre exemple suivant est un phénomène dans lequel nous avons à analyser l'interférence des amplitudes de probabilité avec quelque soin. Nous étudions le phénomène de la diffusion des neutrons par un cristal. Un cristal contient

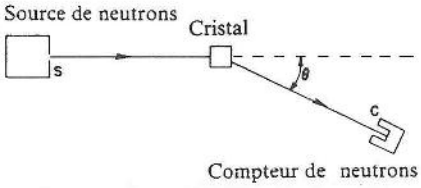


Fig. 3-5. Mesure de la diffusion des neutrons par un cristal.

un grand nombre d'atomes, chacun ayant en son centre un noyau. Ces atomes sont disposés de façon périodique. On envoie, de très loin, un faisceau de neutrons sur le cristal. Nous pouvons numéroter les différents noyaux dans le cristal par un nombre i, où i prend les valeurs entières 1, 2, 3, ... N, N étant égal au nombre total d'atomes. Le problème est de calculer la probabilité d'obtenir un neutron dans un compteur avec le dispositif indiqué sur la Fig. 3-5. Pour un atome donné i, l'amplitude pour qu'un neutron atteigne le compteur C est l'amplitude pour que le neutron aille de la source S au noyau i, multipliée par l'amplitude a pour qu'il y soit diffusé, multipliée par l'amplitude pour qu'il aille de i au compteur C. Écrivons cela:

$$\langle \text{neutron en } C \mid \text{neutron quittant } S\rangle_{\text{par } i} = \langle C \mid i\rangle \, a \, \langle i \mid S\rangle. \tag{3.11}$$

En écrivant cette équation nous avons fait l'hypothèse que l'amplitude de diffusion a était la même pour tous les atomes. Nous avons un grand nombre de routes apparemment indiscernables. Elles sont indiscernables parce qu'un neutron de basse énergie est diffusé par un noyau sans que l'atome soit bousculé hors de sa place dans le cristal – la diffusion n'est pas « enregistrée ». D'après la discussion précédente, l'amplitude totale pour un neutron en C contient une somme de l'Eq. (3.11) sur tous les atomes:

$$\langle \text{neutron en } C \mid \text{neutron de } S\rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle C \mid i\rangle \, a \, \langle i \mid S\rangle. \tag{3.12}$$

Du fait que les amplitudes de diffusion que nous ajoutons proviennent d'atomes situés en différents points de l'espace, les amplitudes ont différentes phases et donnent la figure d'interférence caractéristique que nous avons déjà analysée dans le cas de la diffusion de la lumière par un réseau.

Bien entendu, dans une telle expérience on trouve que l'intensité des neutrons en fonction de l'angle montre souvent de considérables variations, avec des pics d'interférence très pointus et presque rien entre eux, comme le montre la Fig. 3-6(a). Cependant, pour certaines sortes de cristaux cela ne se passe pas de cette façon et il y a – en plus des pics d'interférence discutés ci-dessus – un fond de diffusion dans toutes les directions. Il nous faut essayer de comprendre les raisons apparemment mystérieuses de ce fond. Eh bien, nous n'avons pas encore considéré une propriété importante du neutron. Il a un spin un demi, si bien qu'il y a deux états dans lequel il peut être: soit spin « en haut » (disons perpendiculaire au plan de la Fig. 3-5), soit spin « en bas ». Si les noyaux du cristal n'ont pas de spin, le spin du neutron n'a aucun effet. Mais quand les noyaux du cristal ont aussi un spin, disons un spin un demi, vous pouvez observer le fond de diffusion, étalé dans toutes les directions, tel que nous l'avons décrit ci-dessus. L'explication est la suivante.

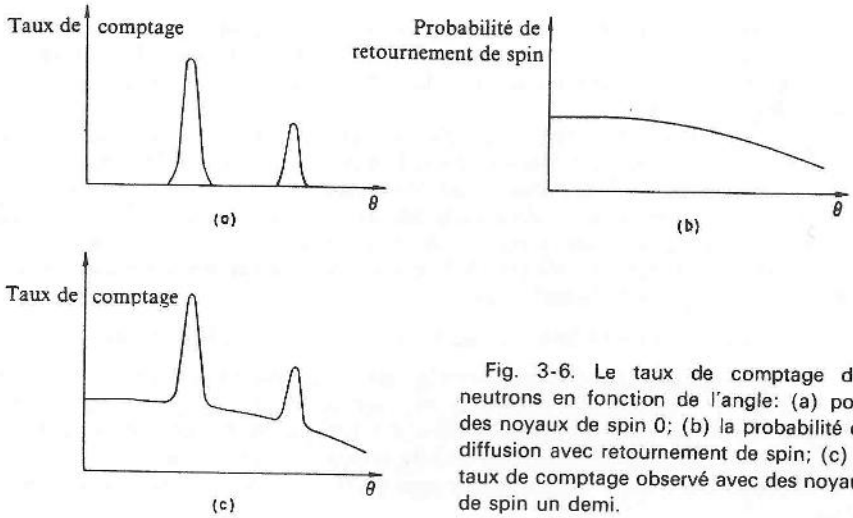


Fig. 3-6. Le taux de comptage des neutrons en fonction de l'angle: (a) pour des noyaux de spin 0; (b) la probabilité de diffusion avec retournement de spin; (c) le taux de comptage observé avec des noyaux de spin un demi.

Si le neutron a son spin dans une direction et si le noyau atomique a le même spin, alors aucun changement de spin ne peut avoir lieu au cours du processus de diffusion. Si le neutron et le noyau atomique ont des spins opposés, alors deux processus de diffusion peuvent se produire, l'un dans lequel les spins sont inchangés, et l'autre au cours duquel les directions des spins sont échangées. La règle selon laquelle il n'y a pas de changement de la somme des spins est analogue à notre loi classique de conservation du moment angulaire. Nous pouvons commencer à comprendre le phénomène si nous supposons que tous les noyaux diffuseurs sont disposés avec leurs spins dans une même direction. Un neutron ayant la même direction de spin sera diffusé suivant la distribution attendue avec des interférences aiguës. Que se passera-t-il pour un neutron ayant son spin en direction opposée? S'il est diffusé sans changement de direction de spin, alors rien n'est changé par rapport au cas ci-dessus, mais si les deux spins changent de direction au cours de la diffusion, nous pourrions, en principe, trouver à quel noyau est due la diffusion, puisqu'il serait le seul à avoir son spin retourné. Bien, si nous pouvons dire à quel atome la diffusion est due, en quoi les autres atomes peuvent-ils intervenir? En rien bien sûr. La diffusion est alors exactement la même que celle par un atome isolé.

Pour tenir compte de cet effet, il faut changer la formulation mathématique de l'Eq. (3.12) puisque, dans cette analyse nous n'avons pas décrit complètement les états. Commençons par le cas où tous les neutrons de la source ont leurs spins « en haut » et où tous les noyaux du cristal ont leurs spins « en bas ». Tout d'abord, nous aimerions connaître l'amplitude pour qu'un neutron arrivant dans le compteur ait son spin en haut et pour que *tous* les spins du cristal soient encore en bas. Ceci n'est pas différent de ce que nous venons de discuter. Soit a l'amplitude pour une diffusion sans retournement de spin ou sans spin. L'amplitude de diffusion par le $i$ème atome est bien entendu,

$$\langle C_{\text{en haut}}, \text{cristal en bas} \mid S_{\text{en haut}}, \text{cristal en bas}\rangle = \langle C \mid i\rangle\, a\, \langle i \mid S\rangle.$$

Comme tous les spins atomiques sont encore en bas, les différentes possibilités (les différentes valeurs de i) ne peuvent pas être distinguées. Clairement, il n'y a aucune façon de dire quel est l'atome qui causa la diffusion. Dans ce processus, toutes les amplitudes interfèrent.

Il y a un autre cas, cependant, où le spin du neutron détecté est en bas bien qu'il ait quitté S avec son spin en haut. Dans le cristal, l'un des spins doit donc être changé en un spin en haut – disons celui du $k$ième atome. Nous supposerons que l'amplitude de diffusion avec retournement de spin, soit b, est la même pour tous les atomes. (Dans un cristal réel, il y a encore la possibilité désagréable que ce retournement de spin se propage jusqu'à un autre atome, mais nous prenons le cas d'un cristal pour lequel cette probabilité est très petite.) L'amplitude de diffusion est alors

$$\langle C_{\text{en bas}}, \text{noyau } k \text{ en haut} \mid S_{\text{en haut}}, \text{cristal en bas}\rangle = \langle C \mid k\rangle\, b\, \langle k \mid S\rangle. \qquad (3.13)$$

Si nous cherchons la probabilité de trouver le neutron spin en bas et le $k$ième noyau spin en haut, il suffit de prendre le module de cette amplitude, ce qui est simplement $|b|^2$ fois $|\langle C|k\rangle\langle k|S\rangle|^2$. Le second facteur est presque indépendant de la position dans le cristal, et toutes les phases ont disparu lorsqu'on a pris le carré du module. La probabilité de diffusion par un *noyau quelconque* du cristal, avec retournement de spin est alors

$$|b|^2 \sum_{k=1}^{N} |\langle C \mid k\rangle\langle k \mid S\rangle|^2,$$

ce qui correspond à une distribution régulière comme celle de la Fig. 3-6(b).

Vous pouvez protester: «je ne me soucie pas de savoir quel atome a son spin en haut». C'est possible, mais la nature elle le sait; et de fait, la probabilité est bien ce que nous avons donné ci-dessus – il n'y a aucune interférence. Par ailleurs, si nous cherchons la probabilité pour que le spin soit en haut au niveau du détecteur et que tous les atomes aient encore leurs spins en bas, alors nous devons prendre le module de

$$\sum_{i=1}^{N} \langle C \mid i\rangle\, a\, \langle i \mid S\rangle.$$

Comme les différents termes de cette somme ont des phases, ils interfèrent, et nous obtenons une figure d'interférences avec des interférences aiguës. Si nous faisons une expérience dans laquelle nous n'observons pas le spin du neutron détecté, alors les deux types d'événement peuvent se produire et les probabilités de chacun s'ajoutent. La probabilité totale (ou le taux de comptage) est une fonction de l'angle qui a l'allure indiquée sur la Fig. 3-6(c).

Résumons le contenu physique de cette expérience. S'il vous était possible, *en principe*, de distinguer les différentes possibilités en tant qu'états *finals* (même si vous ne vous souciez pas de le faire), la probabilité totale de l'état final est obtenue en calculant la *probabilité* pour chaque état (et non l'amplitude) et en les ajoutant toutes ensembles. Si vous ne pouvez pas distinguer les états finals *même en principe*, alors les amplitudes de probabilité doivent être ajoutées avant de prendre le module pour trouver la bonne probabilité. La chose que vous devez noter tout particulièrement est que si vous essayiez de représenter le neutron par une seule onde, vous obtiendriez le même genre de distribution pour la diffusion d'un neutron ayant son spin en bas

et d'un neutron ayant son spin en haut. Il vous faudrait dire que l'« onde » provient de tous les atomes et interfère exactement comme celle qui représente un neutron spin en haut et de même longueur d'onde. Mais vous savez que cela ne marche pas comme cela. Comme nous l'avons déjà dit précédemment, nous devons donc faire attention à ne pas attribuer à ces ondes trop de réalité dans l'espace. Elles sont utiles pour certains problèmes mais pas pour tous.

3-4 Particules identiques

L'expérience que nous allons décrire maintenant est de celles qui montrent une des plus remarquables conséquences de la mécanique quantique. Elle comporte encore une situation physique dans laquelle quelque chose peut se produire de deux façons *indiscernables*, si bien que les amplitudes interfèrent – comme c'est toujours le cas dans de telles circonstances. Nous allons discuter la diffusion, à des énergies relativement basses, de noyaux par d'autres noyaux. Pour commencer nous pensons à des particules α (qui, comme vous le savez sont des noyaux d'hélium) bombardant, disons de l'oxygène. Pour que cette réaction soit plus facile à analyser, nous l'étudierons dans le système du centre de masse, où les vitesses du noyau d'oxygène et de la particule sont opposées avant la collision et sont à nouveau exactement opposées après la collision. Voir Fig. 3-7(a). (Bien entendu, les grandeurs des vitesses sont différentes puisque les masses sont différentes.) Nous supposerons également que l'énergie est conservée et que l'énergie de la collision est suffisamment faible pour qu'aucune particule ne soit cassée ou ne passe dans un état excité. La raison pour laquelle les deux particules se défléchissent mutuellement est bien entendu que chaque particule porte une charge positive et, qu'en termes classiques, il y a une répulsion électrique lorsqu'elles passent l'une près de l'autre. La diffusion a lieu avec différentes probabilités aux différents angles et nous voudrions discuter un peu la dépendance angulaire de telles diffusions.

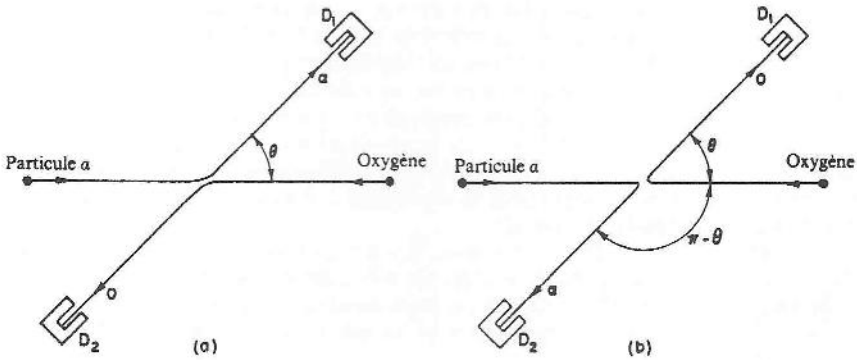


Fig. 3-7. La diffusion de particules α par des noyaux d'oxygène dans le système du centre de masse.

(Il est évidemment possible, de calculer cela classiquement et le fait que la solution de ce problème soit la même que classiquement est un des plus remarquables accidents de la mécanique quantique. Ceci est vraiment curieux car le fait ne se produit avec aucune force autre que celle qui suit la loi de l'inverse du carré; c'est donc bien un accident.)

La probabilité de diffusion dans différentes directions peut être mesurée par une expérience comme celle qui est décrite sur la Fig. 3-7(a). Le compteur placé en 1 peut être construit de façon à ne détecter que les particules α; le compteur placé en 2 peut être conçu de façon à ne détecter que l'oxygène – ceci seulement à titre de vérification. (Dans le système du laboratoire, les détecteurs ne seraient pas face à face, mais ils le sont dans le système du centre de masse CM.) Notre expérience consiste à mesurer la probabilité de diffusion dans différentes directions. Appelons $f(\theta)$ l'amplitude de diffusion vers les compteurs lorsque ceux-ci sont disposés à l'angle θ; alors $|f(\theta)|^2$ sera la probabilité que nous déterminerons expérimentalement.

Nous allons maintenant réaliser une autre expérience dans laquelle nos compteurs pourront répondre *soit* à la particule α, *soit* au noyau d'oxygène. Nous avons alors à traiter le cas où nous ne nous soucions pas de distinguer quelle est la particule détectée. Bien sûr, si nous détectons un noyau d'oxygène à la position θ, il doit y avoir une particule α dans la direction opposée, en $(\pi - \theta)$ ainsi que le montre la Fig. 3-7(b). Ainsi, si $f(\theta)$ est l'amplitude pour la diffusion d'un α à l'angle θ, alors $f(\pi - \theta)$ est l'amplitude pour la diffusion de l'oxygène à l'angle θ*. Par suite, la probabilité pour avoir une particule *quelconque* dans le détecteur placé en 1 est:

$$\text{Probabilité d'une particule } \textit{quelconque} \text{ dans } D_1 = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2. \qquad (3.14)$$

Notez que les deux états sont discernables en principe. Même si dans cette expérience nous *ne les distinguons pas*, nous *pourrions* le faire. Suivant la discussion précédente nous devons alors ajouter les probabilités, non les amplitudes.

Le résultat donné ci-dessus est correct pour une large variété de noyaux cibles – pour des particules sur de l'oxygène, sur du carbone, sur du béryllium, sur de l'hydrogène. *Mais il est faux* pour des particules α sur des particules α. Dans le cas où les deux particules sont parfaitement identiques, les résultats expérimentaux sont en désaccord avec la prédiction de (3.14). Par exemple, la probabilité de diffusion à 90° est exactement le double de ce que la théorie ci-dessus prédit et ceci n'a rien à voir avec le fait que les particules soient des noyaux d'hélium. Si la cible est du He^3 mais si les projectiles sont des particules α (He^4), alors il y a accord. C'est seulement lorsque la cible est He^4 – si bien que ses noyaux sont identiques à ceux de la particule α incidente – que la diffusion change avec l'angle d'une façon très spéciale.

Peut-être voyez vous déjà l'explication. Il y a deux façons d'obtenir une particule α dans le compteur: en diffusant la particule α incidente à un angle θ, ou bien en la diffusant à l'angle $(\pi - \theta)$. Comment pouvons-nous dire si c'est la particule incidente ou la particule cible qui est entrée dans le compteur? La réponse est que nous ne le pouvons pas.

* En général, on devrait évidemment décrire une direction de diffusion par deux angles: un angle azimutal ϕ, aussi bien que l'angle polaire θ. Nous dirions alors qu'avoir un noyau d'oxygène en (θ, ϕ) signifie avoir une particule α en $(\pi - \theta, \phi + \pi)$. Cependant, pour la diffusion coulombienne (et pour de nombreux autres cas), l'amplitude de diffusion est indépendante de ϕ. L'amplitude pour obtenir un oxygène en θ est alors la même que celle pour obtenir une particule α en $(\pi - \theta)$.

Dans le cas des particules α sur des particules α, il y a deux possibilités qui ne peuvent pas être distinguées. Nous devons alors laisser les *amplitudes* de probabilité interférer par addition, et la probabilité de trouver une particule α dans le compteur est le carré de la somme des amplitudes:

$$\text{Probabilité d'une particule en } D_1 = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2. \tag{3.15}$$

Ce résultat est tout à fait différent de celui de l'Eq. (3.14). Prenons un angle de $\pi/2$ comme exemple, car il est alors facile de voir ce qu'il en est. Pour $\theta = \pi/2$, nous avons évidemment $f(\theta) = f(\pi - \theta)$, et la probabilité de l'Eq. (3.15) devient alors $|f(\pi/2) + f(\pi/2)|^2 = 4|f(\pi/2)|^2$.

Par ailleurs, si les amplitudes n'interfèrent pas, le résultat de l'Eq. (3.14) donne seulement $2|f(\pi/2)|^2$. Il y a donc deux fois plus de diffusion à 90° que ce que nous attendions. Bien sûr, les résultats sont également différents pour d'autres angles. Vous trouvez ainsi le résultat inhabituel que lorsque des particules sont identiques, il se produit quelque chose de nouveau qui ne se produisait pas lorsque les particules pouvaient être distinguées. Dans la description mathématique vous devez ajouter les amplitudes pour les deux processus identiques, dans lesquels les particules échangent seulement leurs rôles, et il y a alors interférence.

Il se passe quelque chose d'encore plus troublant lorsque nous faisons le même genre d'expérience en diffusant des électrons sur des électrons, ou bien des protons sur des protons. Aucun des résultats ci-dessus n'est alors correct! Pour ces particules il faut invoquer une nouvelle règle, des plus curieuses, qui est la suivante: lorsque vous considérez une situation dans laquelle l'électron qui arrive en un certain point est échangé avec un autre, la nouvelle amplitude interfère avec l'ancienne en *opposition de phase*. C'est encore une interférence, mais avec le signe moins. Dans le cas des particules α, lorsque vous échangez les particules α entrant dans le détecteur, les amplitudes interfèrent avec le signe plus. *Dans le cas des électrons, les amplitudes d'échange interfèrent avec le signe moins.* A l'exception d'un autre détail qui sera discuté ci-dessous, l'équation correcte pour des électrons dans une expérience comme celle de la Fig. 3-8 est

$$\text{Probabilité de e en } D_1 = |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2. \tag{3.16}$$

L'énoncé ci-dessus doit être précisé car nous n'avons pas précisé la direction du spin de l'électron (les particules α n'ont pas de spin). Le spin de l'électron peut être considéré comme étant soit «en haut», soit «en bas» par rapport au plan de la diffusion. Si l'expérience est faite à une énergie suffisamment basse, les forces magnétiques dues aux courants seront petites et la direction du spin ne sera pas affectée. Nous supposerons que ceci est le cas dans la présente analyse si bien qu'il n'y a aucune chance pour que les spins soient échangés pendant la collision. Quelle que soit la direction qu'a le spin de l'électron, il la conserve. Vous pouvez voir maintenant que les possibilités sont nombreuses. Les particules incidentes et la particule cible peuvent avoir leurs deux spins en haut, leurs deux spins en bas ou encore des spins opposés. Si les deux spins sont en haut comme sur la Fig. 3-8 (ou si les deux spins sont en bas), la même chose sera vraie des particules diffusées et l'*amplitude* du processus est la *différence* entre les amplitudes pour les deux possibilités indiquées sur la Fig. 3-8(a) et (b). La *probabilité* de détecter un électron en D est alors donnée par l'Eq. (3.16).

Supposez cependant que le spin de la particule incidente soit en haut et le spin de la «cible» en bas. L'électron entrant dans le compteur 1 peut avoir son spin en haut ou en bas et, en mesurant

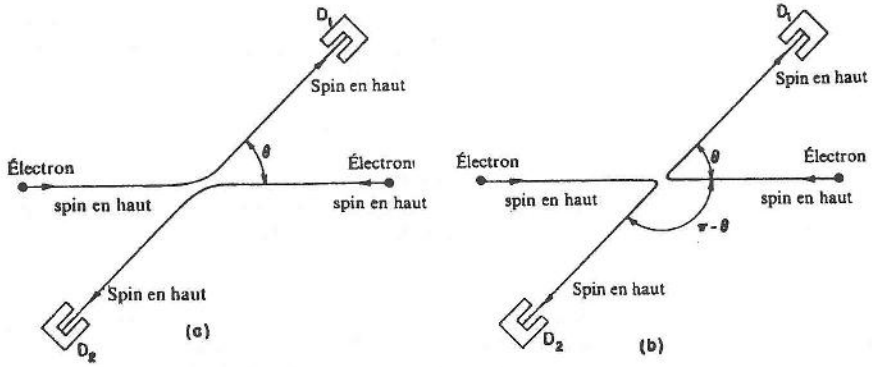


Fig. 3-8. Diffusion d'électrons sur des électrons. Si les électrons incidents ont leurs spins parallèles, les processus (a) et (b) sont indiscernables.

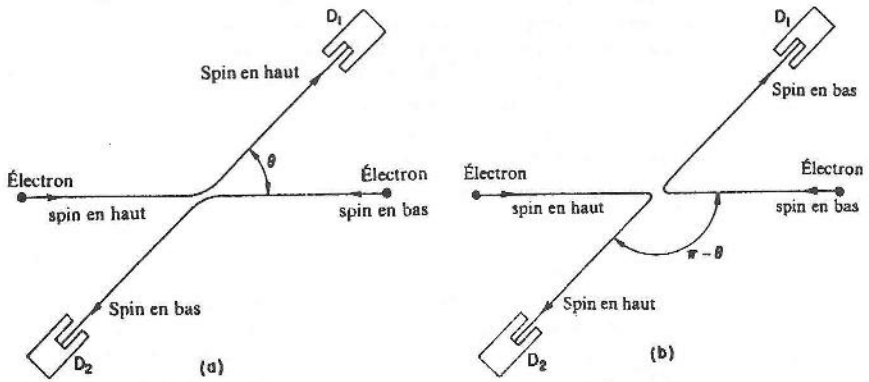


Fig. 3-9. Diffusion d'électrons ayant leurs spins anti-parallèles.

la direction de ce spin, nous pouvons dire si l'électron vient soit du faisceau incident, soit de la cible. Les deux possibilités sont indiquées sur la Fig. 3-9(a) et (b); elles sont discernables en principe, et elles n'interféreront donc pas mais donneront plutôt une addition des deux probabilités. Le même argument est valable si les deux spins initiaux sont retournés – c'est-à-dire, si le spin de gauche est en bas et le spin de droite est en haut.

Table 3-1

Diffusion de particules de spin un demi non polarisées

Fraction des cas	Spin de la particule 1	Spin de la particule 2	Spin en D_1	Spin en D_2	Probabilité
$\frac{1}{4}$	En haut	En haut	En haut	En haut	$\lvert f(\theta) - f(\pi - \theta)\rvert^2$
$\frac{1}{4}$	En bas	En bas	En bas	En bas	$\lvert f(\theta) - f(\pi - \theta)\rvert^2$
$\frac{1}{4}$	En haut	En bas	En haut	En bas	$\lvert f(\theta)\rvert^2$
			En bas	En haut	$\lvert f(\pi - \theta)\rvert^2$
$\frac{1}{4}$	En bas	En haut	En haut	En bas	$\lvert f(\pi - \theta)\rvert^2$
			En bas	En haut	$\lvert f(\theta)\rvert^2$
Probabilité totale $= \frac{1}{2}\lvert f(\theta) - f(\pi - \theta)\rvert^2 + \frac{1}{2}\lvert f(\theta)\rvert^2 + \frac{1}{2}\lvert f(\pi - \theta)\rvert^2$					

Si maintenant nous prenons nos électrons au hasard – comme ceux qui proviennent d'un filament de tungstène et qui n'ont aucune polarisation – il y a 50% de chances pour qu'un électron particulier soit produit avec son spin en haut ou avec son spin en bas. Si, dans cette expérience nous ne nous soucions de mesurer la direction du spin des électrons nulle part, nous avons ce que nous appelons une expérience non polarisée. On calcule plus facilement les résultats de cette expérience en faisant la liste des différentes possibilités comme nous l'avons fait dans la table 3-1. On calcule séparément la probabilité de chacune des possibilités discernables. La probabilité totale est alors la somme de toutes les probabilités séparées. Notez que, pour des faisceaux non polarisés, le résultat pour $\theta = \pi/2$ est la moitié du résultat classique avec des particules indépendantes. Le comportement de particules identiques a de nombreuses conséquences intéressantes: nous les discuterons de façon plus détaillée au chapitre suivant.

4

Particules identiques

4-1 Particules de Bose et particules de Fermi

4-2 États à deux particules de Bose

4-3 États à n particules de Bose

4-4 Émission et absorption de photons

4-5 Le spectre du corps noir

4-6 L'hélium liquide

4-7 Le principe d'exclusion

Révision: Le rayonnement du corps noir dans:
chapitre 41, Vol. I, *Le mouvement brownien*

chapitre 42, Vol. I, *Applications de la théorie cinétique*

4-1 Particules de Bose et particules de Fermi

Dans le chapitre précédent nous avons commencé à étudier les règles spéciales d'interférence dans le cas de processus mettant en jeu deux particules identiques. Par particules identiques nous entendons des choses, telles que les électrons, qui ne peuvent en aucune façon être distinguées les unes des autres. Si deux particules identiques interviennent dans un processus donné, les situations obtenues en échangeant la particule qui atteint un compteur avec l'autre particule, et en ne les échangeant pas, ne peuvent pas être distinguées et – ainsi que dans tous les cas où plusieurs possibilités ne peuvent pas être distinguées – elles interfèrent. L'amplitude pour un événement est alors la somme des deux amplitudes qui interfèrent; mais, et c'est un fait intéressant, l'interférence se produit dans certains cas avec la *même* phase et dans d'autres cas avec la phase *opposée*.

Supposons que nous ayons une collision entre deux particules a et b au cours de laquelle la particule a est diffusée dans la direction 1 et la particule b dans la direction 2, comme l'indique la Fig. 4-1(a). Appelons $f(\theta)$ l'amplitude pour ce processus; alors, la probabilité P_1 pour observer un tel événement est proportionnelle à $|f(\theta)|^2$. Bien entendu, il pourrait aussi arriver que la particule b soit diffusée vers le compteur 1 et la particule a vers le compteur 2, comme le montre la Fig. 4-1(b). En supposant qu'il n'y ait pas de direction privilégiée définie par les spins ou quelque chose d'autre, la probabilité P_2 pour ce processus est simplement $|f(\pi-\theta)|^2$, car ce processus est exactement équivalent au premier dans lequel on aurait placé le compteur 1 à l'angle $(\pi-\theta)$. Vous pourriez aussi considérer que *l'amplitude* pour le deuxième processus est juste $f(\pi-\theta)$. Mais il n'en est pas nécessairement ainsi car il pourrait y avoir un facteur de phase arbitraire.

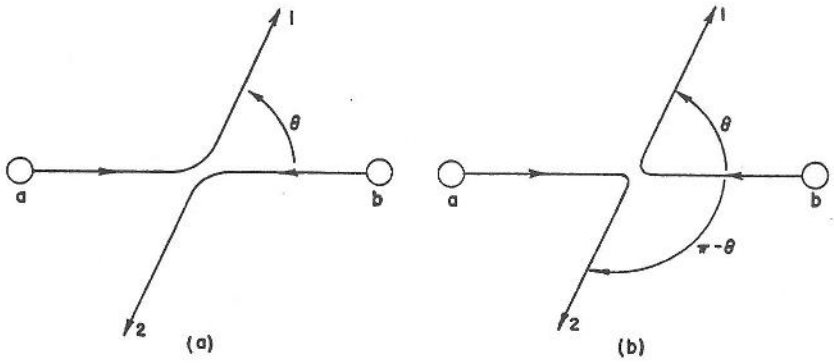


Fig. 4-1. Dans la diffusion de deux particules identiques, les processus (a) et (b) ne peuvent pas être distingués.

Plus précisément, l'amplitude pourrait être

$$e^{i\delta} f(\pi - \theta).$$

Une telle amplitude donne encore une probabilité P_2 égale à $|f(\pi - \theta)|^2$.

Voyons maintenant ce qui se passe lorsque a et b sont des particules identiques. Les deux processus différents qui sont indiqués sur la Fig. 4-1 ne peuvent plus alors être distingués. Il y a une amplitude pour que *soit a, soit b* aille vers le compteur 1, l'autre particule allant vers le compteur 2. L'amplitude est la somme des amplitudes des deux processus indiqués sur la Fig. 4-1. Si nous appelons la première $f(\theta)$, la seconde est alors $e^{i\delta}f(\pi - \theta)$, où le facteur de phase est maintenant très important parce que nous allons ajouter des amplitudes. Supposons que nous ayons à multiplier l'amplitude par un certain facteur de phase lorsque nous échangeons le rôle des deux particules. Si nous les échangeons à nouveau nous devons encore obtenir le même facteur. Mais nous sommes alors ramenés au premier processus. En comptant deux fois le facteur de phase on doit donc revenir d'où nous sommes partis – son carré doit donc être égal à 1. Il n'y a que deux possibilités: $e^{i\delta}$ est égal à 1, ou bien il est égal à -1. Les deux amplitudes sont donc, soit de *même* signe, soit de signe *opposé*. Les deux cas existent dans la nature, chacun pour une classe de particules différentes. Les particules qui interfèrent avec le signe *plus* sont appelées *particules de Bose* et les particules qui interfèrent avec un signe *moins* sont appelées *particules de Fermi*. Les particules de Bose sont: le photon, les mésons et le graviton. Les particules de Fermi sont: l'électron, le muon, les neutrinos, les nucléons et les baryons. Nous avons donc pour l'amplitude de diffusion de particules identiques:

Particules de Bose:

$$\text{(amplitude directe)} + \text{(amplitude avec échange)}. \tag{4.1}$$

Particules de Fermi:

$$\text{(amplitude directe)} - \text{(amplitude avec échange)}. \tag{4.2}$$

Pour des particules ayant un spin – comme les électrons – il y a une complication supplémentaire. Nous devons spécifier non seulement les positions des particules mais aussi les directions de leurs spins. C'est seulement pour des particules identiques, dans des *états de spin identiques*, que les amplitudes interfèrent lorsque les particules sont échangées. Si vous considérez la diffusion de faisceaux non polarisés – qui sont des mélanges de différents états de spin – il vous faut faire un peu d'arithmétique supplémentaire.

Maintenant, un problème intéressant se pose lorsqu'il y a deux ou un plus grand nombre de particules étroitement liées ensemble. Par exemple, une particule α est faite de quatre particules: deux neutrons et deux protons. Lorsque deux particules se diffusent, plusieurs éventualités sont possibles. Il peut arriver que, pendant la diffusion, il y ait une certaine amplitude pour qu'un des neutrons saute d'une particule α à l'autre tandis qu'un neutron de l'autre particule α saute dans l'autre sens de telle façon que les deux alphas qui sortent de la diffusion ne sont pas les alphas originaux – il y a eu échange d'une paire de neutrons. Voir Fig. 4-2. L'amplitude pour la diffusion avec échange d'une paire de neutrons interférera avec l'amplitude pour la diffusion sans échange et cette interférence doit avoir le signe moins parce qu'il y a eu échange d'une paire de particules de Fermi. Par ailleurs, si l'énergie relative des deux alphas est si basse qu'elles restent relativement loin l'une de l'autre – à cause de l'interaction coulombienne par exemple – et si la probabilité d'échanger l'une quelconque des particules internes n'est jamais appréciable, nous pouvons considérer la particule comme un objet simple et nous n'avons pas à nous inquiéter de ses détails internes. Dans de telles circonstances, il n'y a que deux contributions à l'amplitude de diffusion. Ou bien il n'y a pas d'échange, ou bien les quatre nucléons sont échangés à la fois. Comme les protons et les neutrons de la particule sont tous des particules de Fermi, l'échange d'une paire quelconque change le signe de l'amplitude de diffusion. Tant qu'il n'y a pas de changement interne dans la particule α, échanger les deux particules est la même chose qu'échanger quatre paires de particules de Fermi. Il y a un changement de signe pour chaque paire, si bien que le résultat final

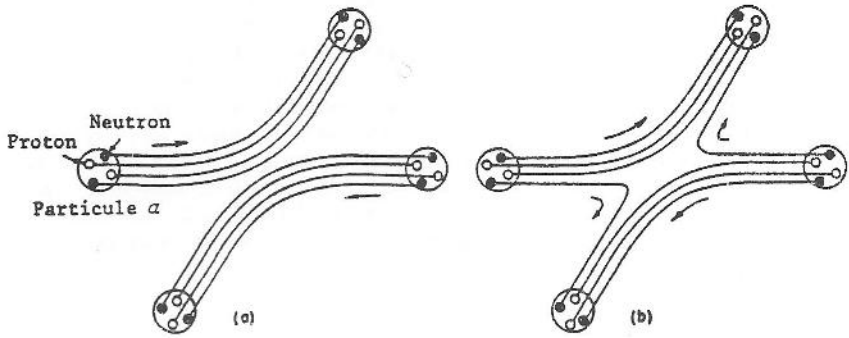


Fig. 4-2. La diffusion de deux particules α. En (a) les deux particules conservent leur identité; en (b) elles échangent un neutron pendant la collision.

est que les amplitudes se combinent avec le signe plus. La particule a se comporte comme une particule de Bose.

La règle est donc que les objets composés – dans les circonstances où l'objet composé peut être considéré comme un objet simple – se comportent comme des particules de Bose, selon qu'ils contiennent un nombre pair ou un nombre impair de particules de Fermi.

Toutes les particules élémentaires de Fermi que nous avons mentionnées – telles que l'électron, le proton, le neutron, etc. – ont un spin $j = 1/2$. Si plusieurs de ces particules sont mises ensemble pour former un objet composé, le spin résultant peut être soit entier, soit demi-entier. Par exemple, l'isotope courant de l'hélium, He^4, qui a deux neutrons et deux protons, a un spin zéro alors que Li^7, qui a trois protons et quatre neutrons, a un spin 3/2. Nous apprendrons plus tard les règles de composition des moments cinétiques et nous mentionnerons seulement que chaque objet composé ayant un *spin demi-entier* imite une *particule de Fermi* alors que tout objet composé ayant *un spin entier* imite une *particule de Bose*.

Ceci amène une intéressante question : pourquoi les particules à spin demi-entier sont-elles donc des particules de Fermi dont les amplitudes s'ajoutent avec le signe moins, tandis que les particules à spin entier sont des particules de Bose dont les amplitudes s'ajoutent avec le signe plus? Nous nous excusons de ne pas pouvoir vous donner une explication élémentaire. Une explication a été formulée par Pauli à partir d'arguments compliqués de théorie quantique des champs et de relativité. Il a montré que les deux choses vont nécessairement ensemble, mais nous n'avons pas trouvé le moyen de reproduire ses arguments à un niveau élémentaire. Il semble que ce soit là un des rares endroits en physique où il y a une règle qui peut être énoncée très simplement et pour laquelle personne n'a trouvé une explication simple et aisée. La raison en est profondément cachée dans la mécanique quantique relativiste. Cela veut sans doute dire que nous n'avons pas une compréhension complète des principes fondamentaux qui sont mis en jeu. Pour le moment il vous faudra prendre cela pour une des lois de l'univers.

4-2 États à deux particules de Bose

Nous voudrions discuter maintenant une conséquence intéressante de la règle d'addition (des amplitudes) pour des particules de Bose. Il s'agit de leur comportement lorsqu'il y a plusieurs particules présentes. Commençons par considérer une situation où deux particules de Bose sont diffusées par deux diffuseurs différents. Nous ne nous soucierons pas des détails du mécanisme de diffusion. Nous nous intéressons seulement à ce qui arrive aux particules diffusées. Supposons que nous ayons la situation décrite dans la Fig. 4-3. La particule a est diffusée dans l'état 1. Par *état*, nous entendons une direction et une énergie donnée, ou la donnée de toute autre condition. La particule b est diffusée dans l'état 2. Nous allons supposer que les deux états 1 et 2 sont presque les mêmes. (En réalité, ce que nous voudrions éventuellement trouver est l'amplitude pour que les deux particules soient diffusées dans des directions ou des états identiques; mais il vaut mieux réfléchir d'abord à ce qui se produit si les états sont presque les mêmes et calculer ensuite ce qui se produit lorsqu'ils deviennent identiques.)

Supposons que nous ayons seulement la particule a; elle aurait alors une certaine amplitude de diffusion dans la direction 1, disons $\langle 1|a\rangle$. Et la particule b seule aurait l'am-

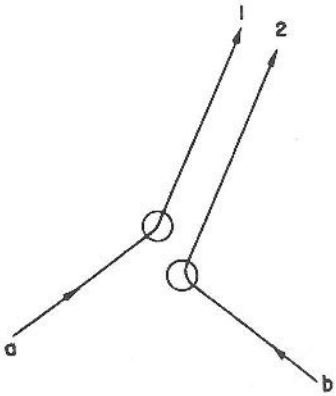


Fig. 4-3. Une double diffusion dans des états finals presque identiques.

plitude $\langle 2 \mid b \rangle$ d'aboutir dans la direction 2. Si les deux particules ne sont pas identiques, l'amplitude pour que les deux diffusions se produisent au même moment est exactement le produit

$$\langle 1 \mid a \rangle \langle 2 \mid b \rangle.$$

La probabilité pour un tel événement est alors

$$|\langle 1 \mid a \rangle \langle 2 \mid b \rangle|^2,$$

qui est aussi égale à

$$|\langle 1 \mid a \rangle|^2 |\langle 2 \mid b \rangle|^2.$$

Pour raccourcir l'écriture dans la présente discussion, nous poserons quelquefois

$$\langle 1 \mid a \rangle = a_1, \qquad \langle 2 \mid b \rangle = b_2.$$

La probabilité de la diffusion est alors

$$|a_1|^2 |b_2|^2.$$

Il pourrait aussi arriver que la particule b soit diffusée dans la direction 1 tandis que la particule a va dans la direction 2. L'amplitude pour ce processus est

$$\langle 2 \mid a \rangle \langle 1 \mid b \rangle,$$

et la probabilité pour un tel événement est

$$|\langle 2 \mid a \rangle \langle 1 \mid b \rangle|^2 = |a_2|^2 |b_1|^2.$$

Imaginez maintenant que nous ayons une paire de tout petits compteurs qui détectent les deux particules diffusées. La probabilité P_2 pour qu'ils captent les deux particules ensemble est juste la somme

$$P_2 = |a_1|^2 |b_2|^2 + |a_2|^2 |b_1|^2. \tag{4.3}$$

Supposons maintenant que les deux directions 1 et 2 soient très proches l'une de l'autre. Nous nous attendons à ce que a varie lentement avec la direction, si bien que a_1 et a_2 doivent tendre l'un vers l'autre lorsque 1 et 2 deviennent de plus en plus proches. S'ils sont suffisamment proches, les amplitudes a_1 et a_2 seront égales. Nous pouvons poser $a_1 = a_2$ et les appeler toutes les deux simplement a; de même nous posons $b_1 = b_2 = b$. Nous obtenons alors

$$P_2 = 2|a|^2|b|^2. \tag{4.4}$$

Mais supposons maintenant que a et b soient des particules de Bose identiques. Alors le processus au cours duquel a va en 1 et b en 2 ne peut pas être distingué du processus avec échange dans lequel a va en 2 et b va en 1. Dans ce cas les *amplitudes* pour les deux processus peuvent interférer. L'amplitude *totale* pour obtenir une particule dans chacun des compteurs est

$$\langle 1 \mid a\rangle\langle 2 \mid b\rangle + \langle 2 \mid a\rangle\langle 1 \mid b\rangle. \tag{4.5}$$

Et la probabilité pour que nous obtenions une telle paire est le carré du module de cette amplitude,

$$P_2 = |a_1 b_2 + a_2 b_1|^2 = 4|a|^2|b|^2. \tag{4.6}$$

Nous trouvons le résultat suivant: la probabilité pour trouver deux particules de Bose *identiques* diffusées dans le même état est *le double* de ce que *vous auriez calculé en supposant que les deux particules étaient différentes.*

Quoique nous n'ayons considéré que le cas où les deux particules étaient observées dans des compteurs séparés, ceci n'est pas essentiel – comme nous pouvons le voir de la façon suivante. Imaginons que les particules émises dans les directions 1 et 2 aboutissent dans un seul petit compteur placé à quelque distance de là. Nous considérerons que la direction 1 est définie en disant que c'est celle de l'élément d'aire dS_1 du compteur. La direction 2 est celle de l'élément d'aire dS_2 du compteur. (Nous admettons que la surface du compteur est orientée à angle droit par rapport à la ligne de diffusion.) Maintenant, nous ne pouvons plus donner une probabilité pour qu'une particule aille dans une direction précise ou en un point *particulier* de l'espace. Une telle chose est impossible – la probabilité d'une direction exacte est nulle. Si nous voulons être aussi précis, il faut définir nos amplitudes de telle façon qu'elles donnent la probabilité d'arrivée par *unité de surface* du compteur. Supposons que nous ayons eu seulement une particule a; elle aurait eu une certaine amplitude de diffusion dans la direction 1. Définissons $\langle 1 \mid a\rangle = a_1$ comme l'amplitude de diffusion de a par *unité de surface* du compteur dans la direction 1. En d'autres termes l'échelle de a_1 est choisie – nous dirons «normalisée» de telle façon que la probabilité pour que a soit diffusée vers l'*élément* de *surface* dS_1 soit

$$|\langle 1 \mid a\rangle|^2\, dS_1 = |a_1|^2\, dS_1. \tag{4.7}$$

Si notre compteur a une surface totale ΔS, et si ΔS est le domaine d'intégration de dS_1, la probabilité totale pour que la particule a soit diffusée dans le compteur est

$$\int_{\Delta S} |a_1|^2\, dS_1. \tag{4.8}$$

Comme auparavant, nous supposerons que le compteur est suffisamment petit pour que l'amplitude a_1 ne varie pas de façon significative sur la surface du compteur; a_1 est alors une amplitude constante que nous pouvons appeler a. La probabilité pour que la particule a soit diffusée quelque part dans le compteur est alors

$$p_a = |a|^2 \Delta S. \tag{4.9}$$

De la même façon nous aurons la probabilité pour que la particule b – lorsqu'elle est toute seule – soit diffusée vers un certain élément d'aire, disons dS_2,

$$|b_2|^2 \, dS_2.$$

(Nous utilisons dS_2 au lieu de dS_1 car, plus tard, nous voudrons que a et b aillent dans différentes directions.) A nouveau, nous posons b_2 égal à l'amplitude constante b: la probabilité pour que la particule b soit comptée dans le détecteur est alors

$$p_b = |b|^2 \Delta S. \tag{4.10}$$

Maintenant, lorsque les deux particules sont présentes, la probabilité pour que a soit diffusée vers dS_1 et que b soit diffusée vers dS_2 est

$$|a_1 b_2|^2 \, dS_1 \, dS_2 = |a|^2 |b|^2 \, dS_1 \, dS_2. \tag{4.11}$$

Si nous voulons la probabilité pour que a et b aillent à la fois dans le compteur, nous intégrons dS_1 et dS_2 sur Δs et nous trouvons que

$$P_2 = |a|^2 |b|^2 (\Delta S)^2. \tag{4.12}$$

Notons incidemment que ceci n'est autre chose que $p_a \cdot p_b$, ce qui est exactement ce que vous auriez obtenu en faisant l'hypothèse que les particules a et b interagissent indépendamment l'une de l'autre.

Lorsque les deux particules sont identiques, il y a par ailleurs deux possibilités indiscernables pour chaque paire d'éléments de surface dS_1 et dS_2. La situation où la particule a va en dS_1 et la particule b va en dS_2 est indiscernable de a dans dS_2 et b dans dS_1 et, par conséquent, les amplitudes pour ces processus interféreront. (Lorsque nous avions deux particules différentes comme ci-dessus – et quoique nous ne nous souciions pas en fait de savoir quelle particule allait dans quel compteur – nous aurions pu, en principe, le savoir; si bien qu'il n'y avait pas d'interférence. Pour des particules identiques nous ne pouvons rien dire même en principe.) Nous devons alors écrire que la probabilité pour que les deux particules arrivent en dS_1 et dS_2 est

$$|a_1 b_2 + a_2 b_1|^2 \, dS_1 \, dS_2. \tag{4.13}$$

Mais maintenant, lorsque nous intégrons sur la surface du compteur, il faut faire attention. Si nous intégrons sur toute la surface ΔS, nous risquons de compter chaque partie de cette surface *deux fois* puisque (4.13) contient tout ce qui peut se passer pour chaque paire

d'éléments de surface dS_1 et dS_2*. Nous pouvons encore faire l'intégration de cette façon si nous corrigeons ce double comptage en divisant le résultat par 2. Nous trouvons alors que P_2, pour des particules de Bose identiques, est

$$P_2(\text{Bose}) = \tfrac{1}{2}\{4|a|^2|b|^2\,(\Delta S)^2\} = 2|a|^2|b|^2\,(\Delta S)^2. \tag{4.14}$$

De nouveau, ceci est juste deux fois ce que nous avions obtenu dans l'Eq. (4.12) pour des particules discernables.

Si nous imaginons pour un instant que nous ayons su que le canal b avait déjà envoyé sa particule dans une certaine direction, nous pouvons dire que la probabilité pour qu'une deuxième particule aille dans la même direction est deux fois ce que nous nous serions attendu à trouver si nous avions calculé cette probabilité comme pour un événement indépendant. C'est une propriété des particules de Bose: si une particule est déjà dans certaines conditions, la probabilité pour obtenir une deuxième particule dans les mêmes conditions est deux fois ce qu'elle aurait été si la première n'était pas déjà là. Ce fait est souvent énoncé de la façon suivante: s'il y a déjà une particule de Bose dans un état donné, l'amplitude pour en mettre une deuxième par dessus est $\sqrt{2}$ fois plus grande que si la première n'était pas déjà là. (Cette façon d'énoncer le résultat n'est pas correcte, du point de vue physique que nous avons adopté, mais, si on l'utilise de façon cohérente, comme une règle, on obtiendra naturellement le résultat correct.)

4-3 États à n particules de Bose

Essayons d'étendre notre résultat à une situation dans laquelle il y a n particules présentes. Nous imaginons les circonstances décrites sur la Fig. 4-4. Nous avons n particules a, b, c, ..., qui sont diffusées et aboutissent dans les directions 1, 2, 3, ... n. Toutes ces directions pointent vers un même petit compteur placé à une grande distance de là. Comme dans le paragraphe précédent,

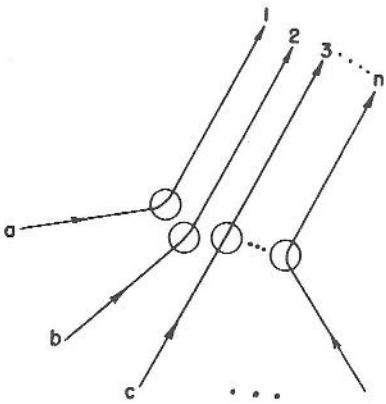


Fig. 4-4. La diffusion de n particules dans des états finals voisins.

* Dans (4.11) on obtient un événement différent si on échange dS_1 et dS_2, donc on doit faire varier les deux éléments de surface sur toute la surface du compteur. Dans (4.13), nous traitons dS_1 et dS_2 comme une *paire* et nous comptons tout ce qui peut arriver. Si l'intégrale contient en plus ce qui se passe lorsqu'on échange dS_1 et dS_2, tout est alors compté deux fois.

nous choisissons de normaliser toutes les amplitudes de telle façon que la probabilité pour qu'une particule, agissant seule, aille dans l'élément de surface dS du compteur soit

$$|\langle \quad \rangle|^2 \, dS.$$

Tout d'abord supposons que les particules soient toutes discernables; la probabilité pour que n particules soient comptées à la fois dans n éléments de surface différents est alors

$$|a_1 b_2 c_3 \ldots|^2 \, dS_1 \, dS_2 \, dS_3 \ldots \tag{4.15}$$

A nouveau, nous admettons que les amplitudes ne dépendent pas de la position de dS dans le compteur (supposé petit) et nous les appelons simplement $a, b, c, \ldots$ La probabilité (4.15) devient

$$|a|^2 |b|^2 |c|^2 \ldots dS_1 \, dS_2 \, dS_3 \ldots \tag{4.16}$$

En intégrant chaque dS sur toute la surface ΔS du compteur nous trouvons que la probabilité de compter n particules différentes d'un seul coup est

$$P_n \text{ (différentes)} = |a|^2 |b|^2 |c|^2 \ldots (\Delta S)^n. \tag{4.17}$$

Ceci est juste le produit des probabilités pour que chaque particule entre dans le compteur séparément. Elles agissent toutes séparément – la probabilité pour qu'il y en ait une qui entre ne dépend pas du nombre de celles qui entrent en même temps.

Supposons maintenant que toutes les particules soient des particules de Bose identiques. Pour chaque ensemble de directions 1, 2, 3, ... il y a de nombreuses possibilités indiscernables. S'il y avait, par exemple, trois particules seulement, nous aurions les possibilités suivantes:

$$\begin{array}{ccc} a \to 1 & a \to 1 & a \to 2 \\ b \to 2 & b \to 3 & b \to 1 \\ c \to 3 & c \to 2 & c \to 3 \\ & & \\ a \to 2 & a \to 3 & a \to 3 \\ b \to 3 & b \to 1 & b \to 2 \\ c \to 1 & c \to 2 & c \to 1 \end{array}$$

Il y a six combinaisons différentes. Avec n particules, il y a $n!$ possibilités différentes, mais *indiscernables*, pour lesquelles nous devons ajouter les amplitudes. La probabilité pour que n particules soient comptées dans n éléments de surface est donc

$$\begin{aligned} &|a_1 b_2 c_3 \ldots + a_1 b_3 c_2 \ldots + a_2 b_1 c_3 \ldots \\ &\qquad + a_2 b_3 c_1 \ldots + \text{etc.} + \text{etc.}|^2 \, dS_1 \, dS_2 \, dS_3 \ldots dS_n. \end{aligned} \tag{4.18}$$

Une fois de plus, nous faisons l'hypothèse que toutes les directions sont si voisines que nous pouvons poser $a_1 = a_2 = \ldots = a = a_n$, et de même pour $b, c, \ldots$; la probabilité de (4.18) devient

$$|n! abc \ldots|^2 \, dS_1 \, dS_2 \ldots dS_n. \tag{4.19}$$

Lorsque nous intégrons chaque dS sur toute l'aire ΔS du compteur, chacun des produits possibles d'éléments de surface est compté $n!$ fois; nous corrigeons cela en divisant par $n!$ et nous obtenons

$$P_n(\text{Bose}) = \frac{1}{n!} |n!abc\ldots|^2 (\Delta S)^n$$

ou

$$P_n(\text{Bose}) = n!\ |abc\ldots|^2 (\Delta S)^n. \tag{4.20}$$

En comparant ce résultat avec l'Eq. (4.17) nous voyons que la probabilité de compter n particules de Bose ensemble est $n!$ fois plus grande que ce que nous aurions calculé en supposant les particules discernables. Nous pouvons résumer notre résultat de la façon suivante:

$$P_n\ (\text{Bose}) = n!\ P_n(\text{différentes}). \tag{4.21}$$

Par conséquent, la probabilité dans le cas de Bose est plus grande par un facteur $n!$ que ce que vous auriez calculé en supposant que les particules agissaient indépendamment. Nous pouvons mieux voir ce que cela signifie si nous nous posons la question suivante: quelle est la probabilité pour qu'une particule de Bose aille dans un état particulier lorsqu'il y a *déjà n autres particules* présentes? Appelons w la dernière particule ajoutée. Si nous avons $(n+1)$ particules en comptant w, l'Eq. (4.20) devient

$$P_{n+1}(\text{Bose}) = (n+1)!\ |abc\ldots w|^2 (\Delta S)^{n+1}. \tag{4.22}$$

Nous pouvons écrire cela

$$P_{n+1}(\text{Bose}) = \{(n+1)|w|^2\ \Delta S\} n!\ |abc\ldots|^2\ \Delta S^n$$

ou

$$P_{n+1}(\text{Bose}) = (n+1)|w|^2\ \Delta S\ P_n(\text{Bose}). \tag{4.23}$$

Nous pouvons regarder ce résultat sous l'angle suivant: le nombre $|w|^2\Delta S$ est la probabilité d'obtenir la particule w dans le détecteur si aucune autre particule n'est présente, P_n(Bose) donne les chances pour qu'il y ait déjà n autres particules de Bose présentes. Ainsi, l'Eq. (4.23) dit que *lorsqu'il* y a déjà n autres particules identiques de Bose présentes, la probabilité pour qu'une particule *de plus* entre dans le même état est *amplifiée* par le facteur $(n+1)$. La probabilité d'obtenir un boson, là où il y en a déjà n, est $(n+1)$ fois plus grande que s'il n'y en avait aucun auparavant. La *présence* d'autres particules augmente la probabilité d'en obtenir une de plus.

4-4 Émission et absorption de photons

Tout au long de notre discussion nous avons parlé d'un processus du genre diffusion de particules. Mais ceci n'est pas essentiel; nous pourrions avoir parlé de la création de particules, comme par exemple dans l'émission de lumière. Quand de la lumière est émise, un photon est créé. Dans un tel cas, nous n'avons pas besoin des lignes incidentes de la Fig. (4-4): nous pouvons tout simplement considérer qu'il y a n atomes a, b, c, ... émettant de la lumière comme dans la Fig. 4-5. Si bien que notre résultat peut être énoncé: *la probabilité pour qu'un atome émette un photon dans un état final particulier est augmentée par le facteur* $(n+1)$ *s'il y a déjà n photons dans cet état.*

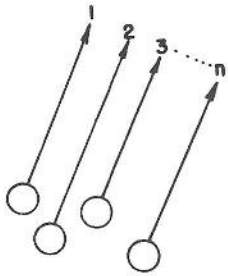


Fig. 4-5. La création de n photons d'états voisins.

Les gens aiment bien résumer ce résultat en disant que l'*amplitude* pour émettre un photon est augmentée par le facteur $\sqrt{n+1}$ quand il y a déjà n photons présents. C'est bien sûr une autre façon de dire la même chose, s'il est entendu que cette amplitude doit simplement être élevée au carré pour donner la probabilité.

Il est vrai, de façon générale, qu'en mécanique quantique l'amplitude pour passer de n'importe quelle condition ϕ à n'importe quelle condition χ est la complexe conjuguée de l'amplitude pour aller de χ à ϕ :

$$\langle \chi \mid \phi \rangle = \langle \phi \mid \chi \rangle^*. \tag{4.24}$$

Nous en apprendrons plus sur cette loi un peu plus tard, mais pour le moment nous supposerons seulement qu'elle est vraie. Nous pouvons l'employer pour trouver comment les photons sont diffusés ou absorbés à partir d'un état donné. Nous savons que l'amplitude pour qu'un photon soit ajouté à un état donné, disons i, lorsqu'il y a déjà n photons présents est

$$\langle n+1 \mid n \rangle = \sqrt{n+1}\, a, \tag{4.25}$$

où $a = \langle i \mid a \rangle$ est l'amplitude lorsqu'il n'y en a aucun autre présent. En utilisant l'Eq. (4.24), l'amplitude pour aller dans l'autre sens – de $(n+1)$ à n photons – est

$$\langle n \mid n+1 \rangle = \sqrt{n+1}\, a^*. \tag{4.26}$$

Ceci n'est pas la façon dont on s'exprime habituellement; les gens n'aiment pas penser qu'ils passent de $(n+1)$ à n, mais ils préfèrent toujours partir de n photons. On dit alors que l'amplitude pour absorber un photon quand il y en a déjà n – en d'autres termes, l'amplitude pour le passage de n à $(n-1)$ – est

$$\langle n-1 \mid n \rangle = \sqrt{n}\, a^*. \tag{4.27}$$

qui est, naturellement, la même chose que l'Eq. (4.26). Mais maintenant, il ne nous est pas facile de nous rappeler s'il faut utiliser $\sqrt{n}$ ou $\sqrt{n+1}$. Voici la façon de s'en souvenir: le facteur est toujours la racine carrée du plus grand nombre de photons présents, avant ou après la réaction. Les équations (4.25) et (4.26) montrent que la loi est vraiment symétrique – c'est seulement lorsque l'on écrit comme en (4.27) qu'elle semble asymétrique.

Ces nouvelles règles ont beaucoup de conséquences physiques; nous allons en décrire une, qui concerne l'émission de lumière. Supposez que nous imaginions une situation dans laquelle les photons sont enfermés dans une boîte – vous pouvez vous représenter une boîte avec des miroirs pour parois. Disons maintenant que, dans la boîte, nous avons n photons, tous dans le même état – même

fréquence, même direction, et même polarisation – si bien qu'ils ne peuvent être distingués, et supposons aussi que dans la boîte, il y a un atome qui peut émettre un autre photon dans le même état. Alors la probabilité pour qu'il émette un photon est

$$(n + 1)|a|^2, \tag{4.28}$$

et la probabilité pour qu'il absorbe un photon est

$$n|a|^2, \tag{4.29}$$

où $|a|^2$ est la probabilité pour qu'il émette un photon, aucun photon n'étant présent. Nous avons déjà discuté ces règles d'une façon quelque peu différente dans le chapitre 42 du Vol. I. L'Eq. (4.29) dit que la probabilité pour qu'un atome *absorbe* un photon et fasse une transition vers un état d'énergie plus élevé est proportionnelle à l'intensité de la lumière qui l'illumine, mais, ainsi qu'Einstein le montra le premier, le taux de transition d'un atome vers une *énergie* plus basse est dû à deux contributions: la probabilité de transition spontanée $|a|^2$, plus la probabilité de transition induite $n|a|^2$, qui est proportionnelle à l'intensité de la lumière – c'est-à-dire au nombre de photons présents. De plus, ainsi qu'Einstein le montra, les coefficients d'absorption et d'émission induite sont égaux et sont reliés à la probabilité d'émission spontanée. Ce que nous apprenons ici est que si l'intensité de la lumière est mesurée en termes de nombre de photons présents (au lieu d'énergie par unité d'aire et par sec.) les coefficients d'absorption, d'émission induite et d'émission spontanée sont égaux. C'est là le contenu de la relation entre les coefficients d'Einstein A et B du chapitre 42, Vol. I, Eq. (42.18).

4-5 Le spectre du corps noir

Nous voudrions employer nos règles sur les particules de Bose pour discuter une fois de plus le spectre du rayonnement du corps noir (voir chapitre 42, Vol. I). Nous le ferons en cherchant combien il y a de photons dans une boîte, lorsque le rayonnement est en équilibre thermique avec des atomes de la boîte. Supposons que, pour chacune des fréquences ω de la lumière, il y ait un certain nombre d'atomes N qui ont deux états d'énergie séparés par l'énergie $\Delta E = \hbar\omega$. Voir Fig. 4-6. Nous appellerons l'état d'énergie la plus basse l'« état fondamental » et l'état supérieur l'« état excité ». Soient N_g et N_e les nombres moyens

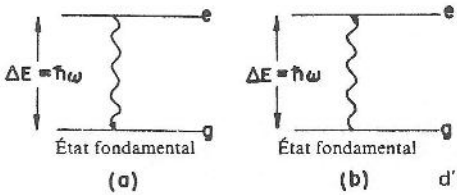


Fig. 4-6. Émission radiative et absorption d'un photon de fréquence ω.

d'atomes dans les états fondamentaux et excités; en équilibre thermique à la température T, nous avons alors, d'après la mécanique statistique

$$\frac{N_e}{N_g} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-\hbar\omega/kT}. \tag{4.30}$$

Chaque atome dans l'état fondamental peut absorber un photon et passer dans l'état excité, et chaque atome dans l'état excité peut émettre un photon et passer dans l'état fondamental. A l'équilibre, les taux de ces deux processus doivent être égaux. Les taux sont proportionnels à la probabilité et au nombre d'atomes présents. Soit $\bar{n}$ le nombre moyen de photons présents dans un état donné de fréquence ω. Alors, le taux d'absorption des photons dans cet état est $N_g\bar{n}|a|^2$, et le taux d'émission de photons dans cet état est $N_e(\bar{n}+1)|a|^2$. En égalant ces deux taux, nous trouvons que

$$N_g\bar{n} = N_e(\bar{n}+1). \tag{4.31}$$

En combinant ceci avec l'Eq. (4.30), nous avons

$$\frac{\bar{n}}{\bar{n}+1} = e^{-\hbar\omega/kT}$$

En résolvant en $\bar{n}$, nous avons

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT}-1}, \tag{4.32}$$

ce qui est le nombre moyen de photons dans tous les états de fréquence ω, pour une cavité en équilibre thermique. Comme chaque photon a l'énergie $\hbar\omega$, l'énergie des photons qui sont dans un état donné est $\bar{n}\hbar\omega$, ou

$$\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}. \tag{4.33}$$

Incidemment nous avons trouvé une équation similaire dans un autre contexte (chapitre 41, Vol. I, Eq. [41.15]). Vous vous rappelez que, pour tout oscillateur harmonique – tel qu'un poids accroché à un ressort – les niveaux d'énergie quantifiés sont également espacés avec une séparation $\hbar\omega$, comme le montre la Fig. 4-7. Si nous appelons l'énergie du $n$ième niveau $n\hbar\omega$, nous trouvons que l'énergie moyenne d'un tel oscillateur est aussi donnée par l'Eq. (4.33). Pourtant cette équation a été démontrée ici dans le cas des photons, en comptant des particules et cela donne les mêmes résultats. Ceci est un des merveilleux miracles de la mécanique quantique. Définissant d'abord une sorte d'état ou de condition pour des particules de Bose qui n'interagissent pas les unes avec les autres, (nous avons supposé que les photons n'interagissent pas les uns avec les autres), et considérant ensuite que l'on peut mettre dans cet état soit zéro, soit une, soit deux, ou n'importe quel nombre n de particules, on trouve que ce système se comporte dans tous ses aspects quantiques exactement comme un oscillateur harmonique. Ce que nous entendons par un tel oscillateur c'est un système dynamique comme un poids accroché à un ressort ou une onde stationnaire dans une cavité résonnante. Et c'est pourquoi il est possible de représenter le champ électromagnétique par des photons. Selon le premier point de vue nous pouvons analyser le champ électromagnétique dans une boîte ou dans une cavité en termes d'un grand nombre d'oscillateurs harmoniques,

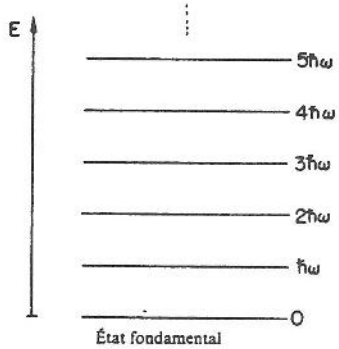


Fig. 4-7. Les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique.

en traitant chaque mode d'oscillation comme un oscillateur harmonique en mécanique quantique. Adoptant un autre point de vue, nous pouvons analyser la même situation physique en termes de particules de Bose identiques et les résultats sont *toujours en parfait accord*. Il n'y a aucun moyen de vous décider entre ces deux descriptions du champ électromagnétique: le traiter comme un oscillateur harmonique quantifié ou bien donner le nombre de photons dans chaque condition.

Les deux points de vue se révèlent être mathématiquement identiques. Si bien que dans le futur nous pourrons parler soit du nombre de photons présents dans un état particulier, dans une boîte ou dans une cavité, soit du nombre de niveaux d'énergie associés avec un mode d'oscillation particulier du champ électromagnétique. Ce sont deux façons de dire la même chose. La même chose est vraie des photons libres dans l'espace. Ils sont équivalents à des oscillations dans une cavité dont les murs auraient reculé à l'infini.

Nous avons calculé l'énergie moyenne associée à chaque mode de rayonnement dans une boîte à la température T; il ne nous manque plus qu'une chose pour obtenir la loi de rayonnement du corps noir: il nous faut connaître le nombre de modes possibles pour chaque énergie. (Nous supposons que pour chaque mode il y a plusieurs atomes dans la boîte – ou dans les parois – qui ont des niveaux d'énergie capables de rayonner dans ce mode, si bien que chaque mode peut atteindre l'équilibre thermique.) La loi du rayonnement du corps noir est d'habitude énoncée en donnant l'énergie par unité de volume que transporte la lumière dans un petit intervalle de fréquence de ω à $\omega + \Delta\omega$. Il nous faut donc savoir combien il y a, dans une boîte, de modes dont les fréquences sont dans l'intervalle $\Delta\omega$. Quoique cette question revienne continuellement en mécanique quantique, c'est une question purement classique relative aux ondes stationnaires.

Nous donnerons la réponse seulement dans le cas d'une boîte rectangulaire. On obtient la même chose quelle que soit la forme de la boîte, mais le calcul est très compliqué dans le cas d'une forme quelconque. Par ailleurs, nous nous intéressons seulement au cas d'une boîte dont les dimensions sont très grandes en comparaison de la longueur d'onde de la lumière. Il y a alors des milliards et des milliards de modes; il y en a un très grand nombre dans chaque petit intervalle de fréquence $\Delta\omega$, si bien que nous pouvons parler du « nombre moyen » dans chaque $\Delta\omega$ à la fréquence ω. Commençons par chercher combien il y a de modes dans le cas à une dimension – comme pour des ondes le long d'une corde sous tension. Vous savez que chaque mode est une onde sinusoïdale qui doit s'annuler aux deux extrémités; en d'autres termes, il doit y avoir un nombre entier de demi-longueurs d'onde dans la longueur de la ligne, comme le montre la Fig. 4-8. Nous préférons employer le nombre d'ondes $k = 2\pi/\lambda$;

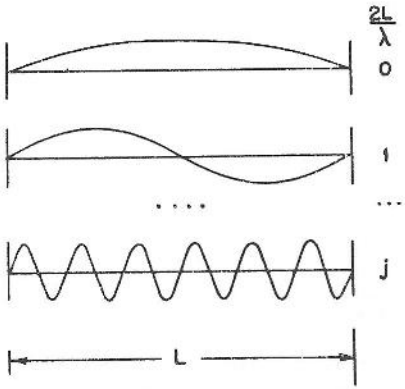


Fig. 4-8. Ondes stationnaires sur une corde.

en appelant k_j le nombre d'ondes du *j*ème mode, nous avons

$$k_j = \frac{j\pi}{L}, \tag{4.34}$$

où j est un entier quelconque. La séparation δk entre des modes successifs est

$$\delta k = k_{j+1} - k_j = \frac{\pi}{L}.$$

Nous allons supposer que kL est si grand qu'il y a un grand nombre de modes dans tout intervalle petit Δk. En appelant $\Delta\mathfrak{N}$ le nombre de modes dans l'intervalle Δk nous avons

$$\Delta\mathfrak{N} = \frac{\Delta k}{\delta k} = \frac{L}{\pi}\Delta k. \tag{4.35}$$

A l'heure actuelle, les physiciens théoriciens travaillant en mécanique quantique préfèrent d'habitude dire qu'il y a moitié autant de modes; ils écrivent

$$\Delta\mathfrak{N} = \frac{L}{2\pi}\Delta k. \tag{4.36}$$

Nous voudrions expliquer pourquoi. Ils aiment d'habitude penser en termes d'ondes progressives – les unes se propageant vers la droite (avec un k positif) et les autres allant vers la gauche (avec un k négatif). Mais un « mode » est une onde *stationnaire* qui est la somme de deux ondes, une dans chaque direction. En d'autres termes, ils considèrent chaque onde stationnaire comme contenant deux « états » distincts de photon. Donc si l'on préfère désigner par $\Delta\mathfrak{N}$ le nombre d'états de photons ayant un k donné (où k prend maintenant des valeurs positives ou négatives), on doit alors prendre $\Delta\mathfrak{N}$ à moitié moins grand. (Toutes les intégrales doivent maintenant être prises de $k = -\infty$ à $k = +\infty$, et le nombre total d'états ayant la valeur absolue de k inférieure à une valeur donnée sera obtenu correctement.) Bien sûr, alors, nous ne décrivons plus les ondes stationnaires très correctement mais nous comptons les modes d'une façon cohérente.

Nous voulons maintenant étendre ces résultats à trois dimensions. Une onde stationnaire dans une boîte rectangulaire doit avoir un nombre entier de demi-longueurs d'onde le *long de chaque axe*.

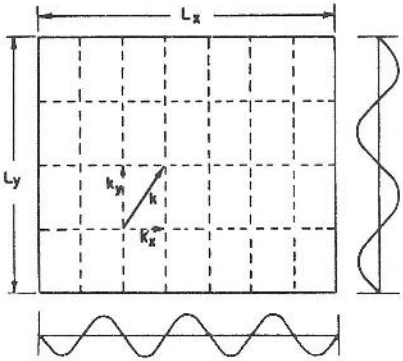


Fig. 4-9. Un mode d'une onde stationnaire à deux dimensions.

La situation pour deux des dimensions est indiquée sur la Fig. 4-9. La direction et la fréquence de chaque onde sont décrites par un vecteur nombre d'ondes **k** dont les composantes en x, y et z doivent satisfaire des équations comme l'Eq. (4.34). Nous avons donc

$$k_x = \frac{j_x \pi}{L_x},$$

$$k_y = \frac{j_y \pi}{L_y},$$

$$k_z = \frac{j_z \pi}{L_z}.$$

Le nombre des modes qui ont k_x dans un intervalle Δk_x est, comme précédemment,

$$\frac{L_x}{2\pi} \Delta k_x,$$

et de même pour Δk_y et Δk_z. Si nous appelons $\Delta\mathfrak{N}(\mathbf{k})$ le nombre de modes dont le vecteur nombre d'ondes **k** a sa composante x entre k_x et $k_x + \Delta k_x$, sa composante y entre k_y et $k_y + \Delta k_y$ et sa composante z entre k_z et $k_z + \Delta k_z$, alors

$$\Delta\mathfrak{N}(k) = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} \Delta k_x \, \Delta k_y \, \Delta k_z. \tag{4.37}$$

Le produit $L_x L_y L_z$ est égal au volume V de la boîte. Si bien que nous trouvons le résultat important que pour les fréquences élevées (nombre d'ondes petit en comparaison des dimensions) le nombre de modes dans une cavité est proportionnel au volume V de la boîte et « au volume dans l'espace des k » $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$. Ce résultat revient constamment dans de nombreux problèmes et devrait être retenu :

$$d\mathfrak{N}(k) = V \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}. \tag{4.38}$$

Quoique nous ne l'ayons pas prouvé, ce résultat est indépendant de la forme de la boîte.

Nous appliquerons maintenant ce résultat au calcul du nombre des modes de photons pour des photons ayant des fréquences dans l'intervalle $\Delta\omega$. Nous nous intéressons seulement à l'énergie dans les différents modes – et pas à la direction des ondes. Nous voudrions connaître le nombre de modes dans un intervalle de fréquences donné. Dans le vide, la grandeur de **k** est reliée à la fréquence par

$$|\mathbf{k}| = \frac{\omega}{c}. \tag{4.39}$$

Par conséquent, dans un intervalle de fréquence $\Delta\omega$, il y a tous les modes correspondant aux **k** dont la *grandeur* est comprise entre k et $k + \Delta k$ indépendamment de la direction. Le « volume dans l'espace des k », compris entre k et $k + \Delta k$ est une couche sphérique de volume

$$4\pi k^2\,\Delta k.$$

Le nombre de modes est alors

$$\Delta\mathfrak{N}(\omega) = \frac{V4\pi k^2\,\Delta k}{(2\pi)^3}. \tag{4.40}$$

Cependant, comme nous nous intéressons maintenant aux fréquences, nous devons remplacer k par ω/c, et nous obtenons ainsi

$$\Delta\mathfrak{N}(\omega) = \frac{V4\pi\omega^2\,\Delta\omega}{(2\pi)^3c^3}. \tag{4.41}$$

Il y a encore une complication de plus. Si nous parlons des modes d'une onde électromagnétique, il y a deux polarisations possibles (orthogonales) pour chaque vecteur d'onde **k**. Comme ces modes sont indépendants, nous devons, dans le cas de la lumière, doubler le nombre de modes. Nous avons donc

$$\Delta\mathfrak{N}(\omega) = \frac{V\omega^2\,\Delta\omega}{\pi^2c^3} \quad \text{(for light)}. \tag{4.42}$$

Nous avons montré, (Eq. 4.33), que chaque mode (ou chaque « état ») a une énergie moyenne

$$\bar{n}\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

En multipliant ceci par le nombre de modes nous obtenons l'énergie ΔE des modes qui sont contenus dans l'intervalle $\Delta\omega$:

$$\Delta E = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}\,\frac{V\omega^2\,\Delta\omega}{\pi^2c^3}. \tag{4.43}$$

Ceci est la loi du spectre de fréquences du rayonnement du corps noir, que nous avons déjà trouvé au chapitre 41 du Vol. I. Le spectre est dessiné sur la Fig. 4-10. Vous voyez maintenant que le résultat dépend du fait que les photons sont des particules de Bose qui ont tendance à essayer d'aller toutes dans le même état (car l'amplitude pour

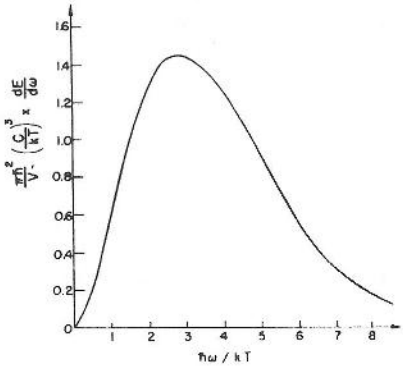


Fig. 4-10. Le spectre du « corps noir », c'est-à-dire la distribution en fréquence de la radiation enfermée dans une cavité en équilibre thermique.

cela est très grande). Vous vous rappellerez que c'est l'étude du spectre du corps noir (qui était un mystère pour la physique classique), faite par Planck, et sa découverte de l'Eq. (4.43) qui fut à l'origine de toute la mécanique quantique.

4-6 L'hélium liquide

L'hélium liquide à basse température a de nombreuses propriétés bizarres que nous n'avons malheureusement pas le temps de décrire en détail maintenant, mais dont beaucoup proviennent du fait que l'atome d'hélium est une particule de Bose. Une de ces propriétés est que l'hélium coule sans aucune résistance due à la viscosité. C'est en fait, la parfaite eau « sèche » dont nous avons parlé dans un des chapitres précédents – à condition que les vitesses soient suffisamment faibles. La raison en est la suivante. Pour qu'un liquide ait une viscosité, il faut qu'il y ait, à l'intérieur, des pertes d'énergie; il faut que certaines parties du liquide aient la possibilité d'avoir un mouvement différent de celui du reste du liquide. Ceci veut dire qu'il doit être possible de bousculer quelques atomes pour les mettre dans des états différents de ceux occupés par les autres atomes. Mais, à des températures suffisamment basses, lorsque les mouvements thermiques deviennent très petits, tous les atomes essayent de passer dans le même état. Ainsi, si quelques atomes sont en train de bouger, tous les atomes essaieront de bouger ensemble en passant dans le même état. Le mouvement acquiert une sorte de rigidité, et il est difficile de perturber ce mouvement en turbulences irrégulières comme cela se passerait avec des particules indépendantes. Ainsi, dans un liquide de particules de Bose, tous les atomes ont une très forte tendance à aller dans le même état – ce qui est représenté par le facteur $\sqrt{n+1}$ que nous avons trouvé précédemment. (Pour une bouteille d'hélium liquide n est évidemment un très grand nombre.) Ce mouvement coopératif ne se produit pas à haute température parce qu'il y a alors assez d'énergie thermique pour que les différents atomes puissent se mettre dans différents états d'énergie. Mais, à une température suffisamment basse, il y a soudain un moment où tous les atomes essaient de passer dans le même état. L'hélium devient un superfluide. Incidemment ce phénomène apparaît seulement avec l'isotope de l'hélium qui a un poids atomique 4. Pour l'isotope de l'hélium de poids atomique 3, les atomes sont des particules de Fermi,

et le liquide est un fluide normal. Comme la superfluidité ne se produit qu'avec He^4, c'est évidemment un effet quantique – dû à la nature des particules a, qui sont des particules de Bose.

4-7 Le principe d'exclusion

Les particules de Fermi se comportent de façon tout à fait différente. Voyons ce qui arrive si nous essayons de mettre deux particules de Fermi dans le même état. Nous allons revenir à notre exemple initial et chercher l'amplitude pour que deux particules de Fermi soient diffusées presque exactement dans la même direction. L'amplitude pour que la particule a aille dans la direction 1 et pour que la particule b aille dans la direction 2 est

$$\langle 1 \mid a\rangle\langle 2 \mid b\rangle,$$

alors que l'amplitude pour que les directions finales soient échangées est

$$\langle 2 \mid a\rangle\langle 1 \mid b\rangle.$$

Comme nous avons des particules de Fermi, l'amplitude pour le processus est la différence de ces deux amplitudes:

$$\langle 1 \mid a\rangle\langle 2 \mid b\rangle - \langle 2 \mid a\rangle\langle 1 \mid b\rangle. \tag{4.44}$$

Ajoutons que par « direction 1 » nous entendons que la particule a non seulement une certaine direction, mais également que son spin a une certaine direction, et, par « direction 2 » nous entendons presque exactement la même direction que la direction 1 et la même direction de spin. Alors $\langle 1 \mid a\rangle$ et $\langle 2 \mid a\rangle$ sont presque égales. (Ceci ne serait pas nécessairement vrai si les états finals 1 et 2 n'avaient pas la même direction de spin car il pourrait y avoir une raison pour que l'amplitude dépende de la direction des spins.) Si maintenant, nous faisons tendre les directions 1 et 2 l'une vers l'autre, l'amplitude totale dans l'Eq. (4.44) devient nulle. Le résultat obtenu pour des particules de Fermi est beaucoup plus simple que celui obtenu pour des particules de Bose. C'est qu'il est tout simplement impossible que deux particules de Fermi – telles que deux électrons – soient exactement dans le même état. Vous ne trouverez jamais deux électrons dans la même position, avec leurs deux spins dans la même direction. Il n'est pas possible que deux électrons aient la même quantité de mouvement et les mêmes directions de spin. S'ils ont la même position, ou s'ils sont dans le même état de mouvement, la seule possibilité est qu'ils aient leurs spins en opposition.

Quelles sont les conséquences de tout cela? Il y a un bon nombre d'effets des plus remarquables qui sont la conséquence du fait que deux particules de Fermi ne peuvent pas se mettre dans le même état: en fait, toutes les particularités du monde matériel sont reliées à ce fait remarquable. En fait, la variété des éléments de la table périodique est fondamentalement une conséquence de cette simple règle.

Naturellement, nous ne pouvons pas dire ce que le monde serait si cette simple règle était changée, car elle n'est qu'un élément de toute la structure de la mécanique quantique, et il est impossible de dire tout ce qui changerait si la règle concernant les particules de Fermi était

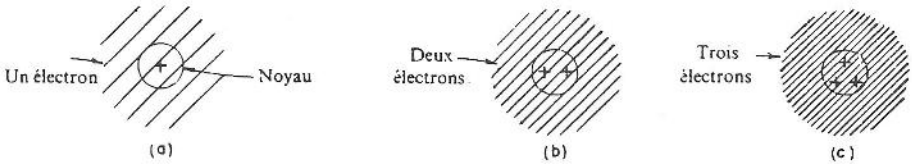


Fig. 4-11. Ce à quoi pourraient ressembler les atomes si les électrons étaient des particules de Bose.

différente. Quoi qu'il en soit, essayons de voir ce qui arriverait si cette règle seule était changée. Tout d'abord, nous pouvons montrer que tous les atomes resteraient plus ou moins les mêmes. Commençons par l'atome d'hydrogène. Il ne serait pas sensiblement changé : le proton du noyau serait entouré par un nuage électronique à symétrie sphérique comme le montre la Fig. 4-11 (a). Ainsi que nous l'avons expliqué au chapitre 2, l'électron est attiré vers le centre, mais le principe d'incertitude requiert qu'il y ait un ajustement entre les concentrations des impulsions et des positions. Cet ajustement doit être tel que la distribution électronique possède une certaine énergie et un certain étalement qui détermine les dimensions caractéristiques de l'atome d'hydrogène.

Supposons maintenant que nous ayons un noyau avec deux unités de charge, tel que le noyau d'hélium. Ce noyau va attirer deux électrons, qui, s'ils étaient des particules de Bose, viendraient se grouper le plus près possible du noyau – compte tenu de leur répulsion électrique. Un atome d'hélium pourrait ressembler à ce qui est dessiné dans la partie (b) de la figure. De même, un atome de lithium, qui a un noyau triplement chargé, aurait une distribution électronique comme celle de la partie (c) de la Fig. 4-11. Chaque atome aurait plus ou moins la même apparence d'une petite balle ronde avec tous les électrons disposés près du noyau, sans aucune complication et sans aucune direction privilégiée.

Du fait que les électrons sont des particules de Fermi, la situation réelle est tout à fait différente. Pour l'atome d'hydrogène, la situation est essentiellement inchangée. La seule différence est que l'électron a un spin que nous indiquons par la petite flèche de la Fig. 4-12 (a). Cependant dans le cas de l'atome d'hélium, nous ne pouvons pas mettre les deux électrons l'un sur l'autre. Mais attendez, cela n'est vrai que si les directions de leurs spins sont les mêmes. Deux électrons peuvent occuper le même état si leurs spins sont opposés. Si bien que l'atome d'hélium lui non plus n'apparaît pas très différent. Il ressemblerait à ce qui est dessiné dans la partie (b) de la Fig. 4-12. Pour le lithium, cependant, la situation devient tout à fait différente. Où pouvons-nous mettre le troisième électron? Le troisième électron ne peut pas aller par-dessus les deux autres, puisque les deux directions de spin sont occupées. (Vous vous rappelez que pour un électron ou pour toute particule de spin 1/2 il n'y a que deux directions possibles pour le spin.) Le troisième électron ne peut pas aller près de la place occupée par les deux autres, il doit donc avoir une condition spéciale, un état d'un genre différent, plus loin du noyau, comme indiqué dans la partie (c) de la figure. (Nous parlons ici d'une façon plutôt approximative, car en réalité les trois électrons sont identiques ; comme nous ne pouvons pas réellement les distinguer les uns des autres, notre description est seulement approchée.)

Nous pouvons maintenant commencer à voir pourquoi des atomes différents ont des propriétés chimiques différentes. C'est parce que le troisième électron du lithium est loin qu'il est relativement

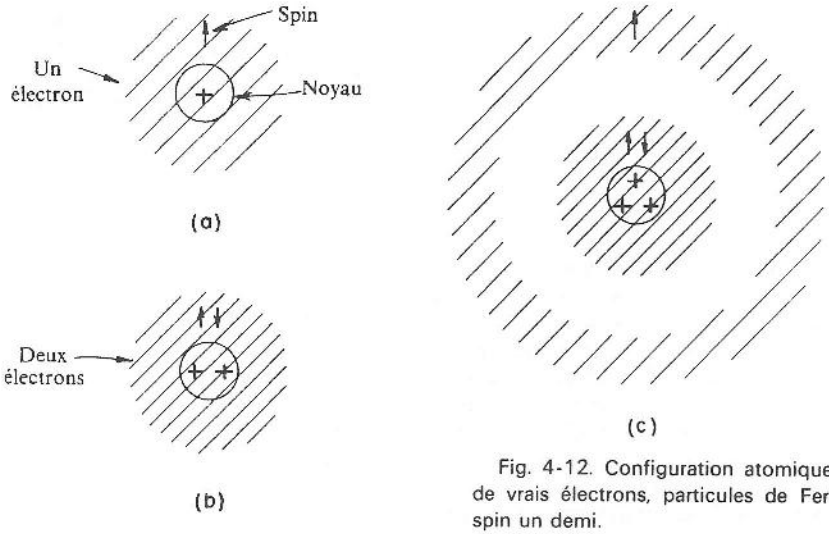


Fig. 4-12. Configuration atomique pour de vrais électrons, particules de Fermi de spin un demi.

moins fortement lié. Il est beaucoup plus facile d'ôter un électron du lithium que de l'hélium. (Expérimentalement, il faut 25 volts pour ioniser l'hélium et seulement 5 volts pour ioniser le lithium.) Ceci explique la valence de l'atome de lithium. Les propriétés directionnelles de la valence sont liées à la forme de l'onde de l'électron extérieur, ce que nous n'allons pas discuter pour le moment. Nous pouvons déjà voir l'importance du principe appelé *principe d'exclusion*, qui dit que deux électrons ne peuvent pas être trouvés exactement dans le même état (en incluant les spins).

Le principe d'exclusion est aussi responsable de la stabilité, à grande échelle, de la matière. Nous avons expliqué précédemment que les différents atomes de la matière ne s'écrasent pas les uns sur les autres à cause du principe d'incertitude; mais cela n'explique pas pourquoi deux atomes d'hydrogène ne peuvent pas être poussés l'un contre l'autre, aussi près que l'on veut – pourquoi les protons ne se groupent pas tous ensemble, entourés d'un grand nuage d'électrons. La réponse est bien entendu que, puisque deux électrons au plus – avec des spins opposés – peuvent occuper approximativement la même place, les atomes d'hydrogène sont contraints de se tenir loin les uns des autres. Ainsi la stabilité de la matière, à grande échelle, est vraiment une conséquence de la nature « particule de Fermi » des électrons.

Bien entendu, si les électrons périphériques de deux atomes ont leurs spins dans des directions opposés, ils peuvent se rapprocher l'un de l'autre. C'est en fait exactement de cette façon que se réalise une liaison chimique. Il se trouve que deux atomes ont généralement une énergie plus basse s'il y a un électron entre eux deux. C'est une sorte d'attraction électrique des deux noyaux positifs vers l'électron qui est placé entre eux. Il est possible de placer deux électrons, plus ou moins entre les deux noyaux tant qu'ils ont des spins opposés, et c'est ainsi que l'on obtient la plus forte liaison chimique. Il n'y a pas de liaison plus forte parce que le principe d'exclusion ne permet pas qu'il y ait plus de deux électrons dans l'espace entre les deux atomes. Nous nous attendons à ce que la molécule d'hydrogène ressemble plus ou moins à ce que montre la Fig. 4-13.

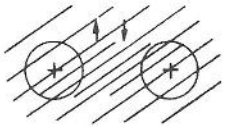


Fig. 4-13. La molécule d'hydrogène.

Nous voulons indiquer encore une conséquence du principe d'exclusion. Vous vous rappelez que si les deux électrons d'un atome d'hélium sont près du noyau, leurs spins sont nécessairement opposés. Supposez maintenant que nous voulions essayer de nous arranger pour que les deux électrons aient même direction de spin – ce que nous pourrions envisager de faire en créant un champ magnétique fantastiquement fort qui essayerait d'aligner les spins sur une même direction. Mais les électrons ne pourraient plus alors occuper le même état dans l'espace. L'un d'eux aurait à prendre une position dans l'espace différente comme indiqué sur la Fig. 4-14. L'électron qui est placé le plus loin du noyau a l'énergie de liaison la plus faible. L'énergie de l'atome tout entier est par conséquent sensiblement plus élevée; en d'autres termes, quand les deux spins sont opposés l'attraction totale est beaucoup plus élevée.

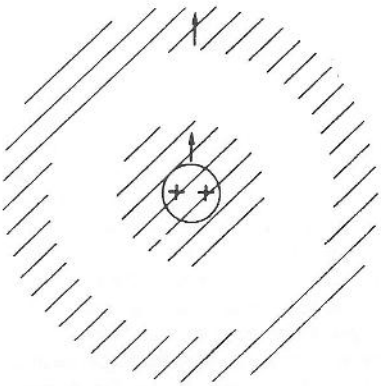


Fig. 4-14. Un atome d'hélium avec un électron dans un état excité.

Ainsi, il y a manifestement une force énorme qui essaye d'aligner les spins des électrons dans des directions opposées dès que les électrons sont proches l'un de l'autre. Si les deux électrons essayent d'aller au même endroit, les spins auront une très forte tendance à se mettre en opposition. Cette force qui, apparemment, essaye d'orienter les deux spins dans des directions opposées l'une à l'autre est beaucoup plus puissante que la toute petite force entre les deux moments magnétiques des électrons. Vous vous rappelez que lorsque nous discutions du ferromagnétisme, nous avions trouvé un mystère: pourquoi les électrons de différents atomes avaient-ils une forte tendance à aligner leurs spins? Quoiqu'il n'existe pas encore d'explication quantitative, on croit que ce qui se passe c'est que les électrons qui sont disposés autour du cœur d'un atome, interagissent par l'intermédiaire du principe d'exclusion avec les électrons extérieurs qui se promènent librement à travers le cristal. Cette interaction force les spins des électrons libres et ceux des électrons liés à prendre des directions opposées. Mais les électrons libres et les électrons atomiques ne peuvent être en opposition que si tous les électrons liés

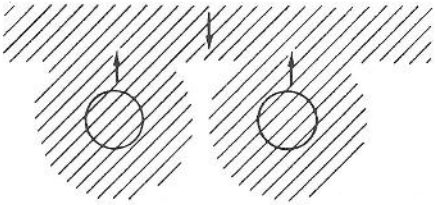


Fig. 4-15. Le mécanisme probable du ferromagnétisme cristallin; le spin de l'électron de conduction est parallèle et opposé à celui de l'électron intérieur.

ont la même direction de spin comme sur la Fig. 4-15. Il semble probable que c'est l'effet du principe d'exclusion agissant indirectement par l'intermédiaire des électrons libres qui donne lieu aux puissantes forces d'alignement responsables du ferromagnétisme.

Nous mentionnerons un exemple de plus à propos de l'influence du principe d'exclusion. Nous avons dit auparavant que les forces nucléaires sont les mêmes entre le proton et le neutron, entre le proton et le proton et entre le neutron et le neutron. Pourquoi donc un proton et un neutron peuvent-ils se coller pour former un noyau de deutérium, alors qu'il n'y a pas de noyau avec simplement deux protons ou deux neutrons? En fait, le deutéron a une énergie de liaison d'environ 2,2 millions de volts et, cependant, il n'y a pas de liaison semblable entre deux protons pour faire un isotope de l'hélium avec un poids atomique 2. Un tel noyau n'existe pas. La combinaison de deux protons n'a pas d'état lié.

La réponse à cela résulte de deux effets: tout d'abord le principe d'exclusion; et ensuite le fait que les forces nucléaires sont quelque peu sensibles à la direction des spins. La force entre un neutron et un proton est attractive et un peu plus forte lorsque les spins sont parallèles que lorsqu'ils sont opposés. Il se trouve que ces forces sont juste assez différentes pour que le deutéron puisse être fait seulement si le neutron et le proton ont leurs spins parallèles; lorsque leurs spins sont opposés, l'attraction n'est plus tout à fait assez forte pour les lier ensemble. Comme les spins du neutron et du proton sont tous les deux un demi et sont dans la même direction, le deutéron a un spin 1. Nous savons cependant que deux protons ne peuvent pas s'empiler l'un sur l'autre si leurs spins sont parallèles. S'il n'y avait le principe d'exclusion, deux protons pourraient être liés, mais comme ils ne peuvent pas exister à la même place, avec les mêmes directions de spin, le noyau He^2 n'existe pas. Les protons pourraient aussi se rapprocher l'un de l'autre avec leurs spins opposés, mais alors il n'y a pas assez d'énergie de liaison pour en faire un noyau stable parce que la force nucléaire pour des spins opposés est trop faible pour lier une paire de nucléons. La force attractive entre neutron et proton de spins opposés peut être mise en évidence par des expériences de diffusion. Des expériences de diffusion similaires avec des protons dont les spins sont parallèles mettent en évidence une attraction similaire. C'est donc le principe d'exclusion qui nous aide à expliquer pourquoi le deutérium peut exister alors que He^2 ne le peut pas.

5

Spin un

5-1 Filtrage des atomes avec un appareil de Stern-Gerlach

5-2 Expériences avec des atomes filtrés

5-3 Filtres de Stern-Gerlach en série

5-4 États de base

5-5 Amplitudes en interférences

5-6 La machinerie de la mécanique quantique

5-7 Transformation dans une base différente

5-8 Autres situations

Révision: chapitre 35, Vol. II, *Paramagnétisme et résonance magnétique*. Pour votre commodité ce chapitre est reproduit en appendice à ce volume.

5-1 Filtrage des atomes avec un appareil de Stern-Gerlach

Dans ce chapitre nous commençons vraiment à étudier la mécanique quantique proprement dite – en ce sens que nous allons décrire un phénomène quantique d'une façon complètement quantique. Nous ne nous en excuserons pas et nous n'essaierons pas de trouver des connexions avec la mécanique classique. Nous voulons parler de quelque chose de nouveau avec un langage nouveau. La situation particulière que nous allons décrire concerne ce qu'on appelle la quantification du moment cinétique, pour une particule de *spin un*. Mais nous n'allons pas pour l'instant utiliser des mots comme «moment cinétique» ou autres concepts de la mécanique classique. Nous avons choisi cet exemple particulier parce qu'il est relativement simple, quoique ce ne soit pas l'exemple le plus simple. Il est suffisamment compliqué pour pouvoir être considéré comme un prototype que l'on peut généraliser à la description de tout phénomène quantique. Ainsi, bien que nous traitions un exemple particulier, toutes les lois que nous mentionnerons seront immédiatement généralisables et nous donnerons la généralisation, si bien que vous pourrez voir les caractéristiques générales d'une description selon la mécanique quantique. Nous commençons avec le phénomène de la séparation d'un faisceau d'atomes en trois faisceaux différents dans une expérience de Stern-Gerlach.

Vous vous rappelez que si nous prenons un champ magnétique non homogène, créé par un aimant dont une des pièces polaires a une forme pointue, et si nous envoyons un faisceau à travers cet appareil, le faisceau de particules peut être divisé en un certain nombre de faisceaux – ce nombre dépendant de la nature particulière des atomes et de leur état. Nous allons prendre le cas d'un atome qui donne trois faisceaux, et nous appellerons cela une particule de *spin un*.

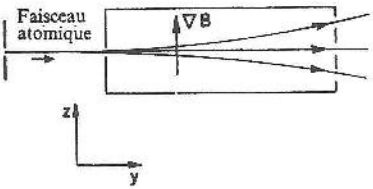


Fig. 5-1. Dans l'expérience de Stern-Gerlach, les atomes de spin un sont séparés en trois faisceaux.

Vous pouvez traiter vous-mêmes les cas à cinq faisceaux, sept faisceaux, deux faisceaux, etc. – vous n'avez qu'à recopier ce que nous allons faire et là où nous avons trois termes, vous aurez cinq termes, sept termes, et ainsi de suite.

Imaginez l'appareil dessiné schématiquement sur la Fig. 5-1. Un faisceau d'atomes (ou de particules de n'importe quelle sorte) est défini par des fentes formant collimateur et passe à travers un champ non uniforme. Disons que le faisceau se déplace dans la direction y et que le champ magnétique et son gradient vont tous les deux dans la direction z. Alors, en regardant de côté, nous verrons le faisceau séparé verticalement en trois faisceaux, comme le montre la figure. A la sortie de l'aimant nous pourrions placer des petits compteurs qui compteraient le taux d'arrivée des particules dans chacun des trois faisceaux. Nous pouvons aussi stopper deux des faisceaux et laisser le troisième continuer.

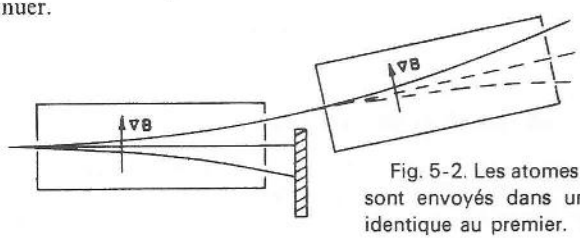


Fig. 5-2. Les atomes de l'un des faisceaux sont envoyés dans un deuxième appareil identique au premier.

Supposez que nous arrêtions les deux faisceaux inférieurs et que nous laissions le faisceau supérieur continuer et entrer dans un deuxième appareil de Stern-Gerlach du même genre, ainsi que le montre la Fig. 5-2. Que se passe-t-il? Il n'y a *pas* trois faisceaux dans le deuxième appareil; il n'y a que le faisceau supérieur*. C'est ce que vous attendez si vous considérez le deuxième appareil comme une simple extension du premier. Les atomes qui ont été déviés vers le haut continuent à être déviés vers le haut dans le deuxième aimant.

Vous pouvez voir que le premier appareil a produit un faisceau « purifié » d'objets – les atomes qui sont déviés vers le haut dans ce champ non homogène particulier. Les atomes, lorsqu'ils entrent dans l'appareil de Stern-Gerlach initial appartiennent à trois « variétés » et les trois espèces empruntent des trajectoires différentes. En filtrant toutes les variétés sauf une, nous pouvons faire un faisceau dont le comportement futur dans le même genre d'appareil est déterminé et prévisible. Nous appellerons cela un faisceau *filtré* ou un faisceau *polarisé*, ou un faisceau dans lequel on sait que les atomes sont dans un *état défini*.

Pour le reste de notre discussion, il sera commode de considérer un appareil de Stern-Gerlach quelque peu modifié. L'appareil semble

* Nous supposons que les angles de déflexion sont très petits.

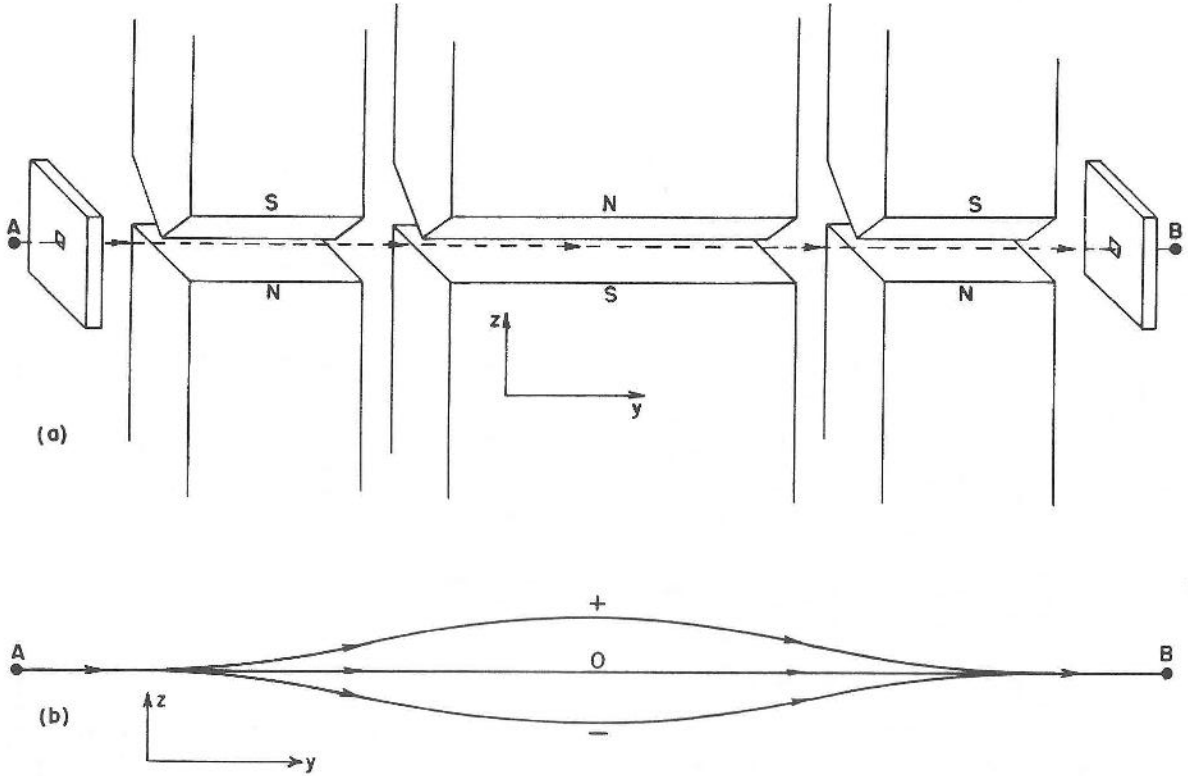


Fig. 5-3. (a) Une modification fictive de l'appareil de Stern-Gerlach. (b) Les chemins suivis par les atomes de spin un.

plus compliqué tout d'abord, mais il rendra tous les arguments plus simples. De toute façon, comme il ne s'agit que « d'expériences de pensée », cela ne coûte rien de compliquer l'équipement. (Incidemment personne n'a jamais fait les expériences que nous allons décrire exactement de cette façon, mais nous savons ce qui *arriverait*, grâce aux lois de la mécanique quantique, qui sont, bien sûr, basées sur d'autres expériences similaires. Ces autres expériences sont plus difficiles à comprendre, si bien que nous commencerons par décrire des expériences idéalisées – mais possibles.)

La Figure 5-3 (a) montre un dessin de « l'appareil de Stern-Gerlach modifié » que nous voudrions utiliser. Il consiste en une séquence de trois aimants à forts gradients. Le premier (sur la gauche) est simplement l'aimant de Stern-Gerlach habituel et il sépare le faisceau incident de particules de spin un en trois faisceaux séparés. Le second aimant a la même forme – en coupe – que le premier, mais il est deux fois plus long *et* la polarité de son champ magnétique est l'opposé de celle de l'aimant 1. Le deuxième aimant pousse les aimants atomiques dans la direction opposée et recourbe leurs trajectoires vers l'axe, comme indiqué sur la partie inférieure de la figure. Le troisième aimant est juste comme le premier, et ramène les trois faisceaux ensemble, si bien que le trou de sortie est le long de l'axe. Finalement, nous voudrions imaginer qu'il y a en face du trou A quelque mécanisme qui peut mettre les atomes en mouvement, et que, après le trou de sortie en B, il y a un mécanisme de freinage qui ramène les atomes au repos en B. Cela n'est pas essentiel, mais cela voudra dire que dans notre analyse nous n'aurons pas à nous inquiéter des effets du mouvement des atomes et que nous pourrons nous concentrer sur ce qui n'a de rapport qu'avec le spin. Tout l'intérêt de la version « améliorée » est justement que l'appareil ramène toutes les particules à la même place, et avec une vitesse nulle.

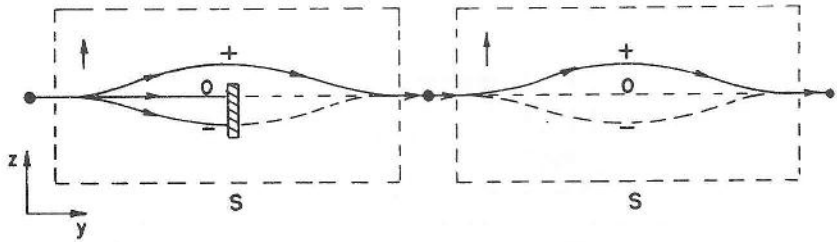


Fig. 5-4. L'appareil de Stern-Gerlach « amélioré » utilisé comme filtre.

Maintenant si nous voulons faire une expérience comme celle de la Fig. 5-2, nous pouvons d'abord faire un faisceau filtré en mettant au milieu de l'appareil une plaque qui stoppe deux des faisceaux, ainsi que le montre la Fig. 5-4. Si nous envoyons maintenant les atomes polarisés dans un second appareil du même type, tous les atomes prendront le chemin supérieur, comme on peut le vérifier en mettant des plaques similaires dans le chemin des différents faisceaux du deuxième filtre S et en regardant si les particules passent au travers.

Supposons que nous appelions le premier appareil S. (Nous allons considérer toutes sortes de combinaisons, et nous aurons besoin de symboles pour que les choses restent claires.) Nous dirons que les atomes qui prennent le chemin supérieur de S sont dans « l'état plus par rapport à S »; ceux qui prennent le chemin du milieu sont dans « l'état zéro par rapport à

S»; et ceux qui prennent le chemin inférieur sont dans « l'état moins par rapport à S». (Dans un langage plus courant, nous dirions que la composante du moment cinétique était $+1\hbar$, 0, et $-1\hbar$, mais nous n'utilisons pas ce langage maintenant.) Maintenant, dans la Fig. 5-4, le deuxième appareil est orienté exactement comme le premier, si bien que tous les atomes filtrés passent par le chemin supérieur. Par contre, si nous avions bloqué les faisceaux supérieurs et inférieurs du premier appareil et laissé seulement l'état zéro passer à travers, tous les atomes filtrés emprunteraient le chemin du milieu dans le deuxième appareil. Et si nous avions arrêtés tous les faisceaux, sauf le faisceau inférieur du premier appareil, nous obtiendrions seulement un faisceau inférieur dans le second appareil. Nous pouvons dire que dans chaque cas notre premier appareil a produit un faisceau filtré dans un état *pur* par rapport à S ($+$, 0, ou $-$), et nous pouvons vérifier quel état est présent en envoyant les atomes à travers un deuxième appareil identique.

Nous pouvons construire notre deuxième appareil de façon à ce qu'il transmette seulement les atomes d'un état particulier – en plaçant des masques à l'intérieur comme nous l'avons fait pour le premier – et nous pouvons ensuite vérifier l'état du faisceau incident simplement en regardant si quelque chose sort de l'extrémité de l'appareil. Par exemple, si nous arrêtons les deux faisceaux inférieurs du second appareil, 100% des atomes passeront encore au travers; mais si nous arrêtons le faisceau supérieur rien ne passera plus.

Pour rendre ce genre de discussion plus facile, nous allons inventer une notation abrégée pour représenter nos appareils de Stern-Gerlach améliorés. Nous définirons le symbole

$$\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}_S \tag{5.1}$$

pour un appareil complet. (Ceci n'est *pas* un symbole que vous trouverez employé en mécanique quantique; nous l'avons inventé tout exprès pour ce chapitre. C'est simplement une image abrégée de l'appareil de la Fig. 5-3.) Comme nous allons vouloir utiliser plusieurs appareils en même temps, et avec diverses orientations, nous identifierons chacun d'eux par une lettre placée sous le symbole. Ainsi le symbole (5.1) indique l'appareil S. Si nous arrêtons un ou plusieurs faisceaux à l'intérieur de l'appareil, nous l'indiquerons par une barre verticale montrant quels sont les faisceaux arrêtés, comme ceci:

$$\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\Bigg|\right\}_S. \tag{5.2}$$

Les différentes combinaisons que nous utiliserons sont indiqués sur la Fig. 5-5.

Si nous avons deux filtres l'un après l'autre (comme sur la Fig. 5-4), nous placerons les deux symboles l'un près de l'autre comme ceci:

$$\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\Bigg|\right\}_S \quad \left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}_S. \tag{5.3}$$

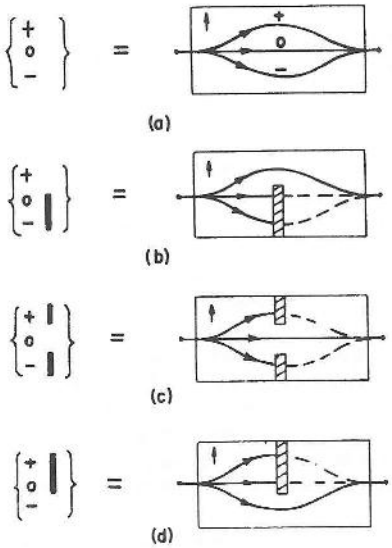


Fig. 5-5. Les symboles spéciaux correspondant à différents filtres du type Stern-Gerlach.

Avec cette disposition, tout ce qui passe à travers le premier appareil passe à travers le deuxième. En fait, même si nous arrêtons les canaux «zéro» et «moins» du deuxième appareil, c'est-à-dire si nous avons

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \quad \underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}}, \tag{5.4}$$

nous obtenons encore 100% de transmission par le deuxième appareil. Par ailleurs, si nous avons

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \quad \underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}}, \tag{5.5}$$

rien ne sortira. De même,

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \quad \underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \tag{5.6}$$

ne donnera rien à la sortie. Par ailleurs,

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \quad \underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \tag{5.7}$$

serait exactement équivalent à

$$\left\{\begin{matrix} + \\ 0 \\ - \end{matrix}\right\}_S$$

Nous voulons maintenant décrire ces expériences de façon quantique. Nous dirons qu'un atome est dans un état $(+S)$ s'il est passé à travers l'appareil de la Fig. 5-5(b), nous dirons qu'il est dans un état $(0\ S)$ s'il est passé à travers (c), et qu'il est dans un état $(-S)$ s'il est passé à travers (d)*. Soit alors $\langle b|a\rangle$ *l'amplitude* pour qu'un atome dans un état a passe dans l'état b en traversant l'appareil. Nous pouvons dire: $\langle b|a\rangle$ est l'amplitude pour qu'un atome *dans* l'état a *passe dans* l'état b. L'expérience (5.4) nous donne

$$\langle +S\,|\,+S\rangle = 1,$$

alors que (5.5) nous donne

$$\langle -S\,|\,+S\rangle = 0.$$

De même, le résultat de (5.6) est

$$\langle +S\,|\,-S\rangle = 0,$$

et celui de (5.7) est

$$\langle -S\,|\,-S\rangle = 1.$$

Tant que nous n'avons affaire qu'à des états «purs» – c'est-à-dire, tant que nous n'avons qu'un seul canal ouvert – il y a neuf de ces amplitudes, et nous pouvons les écrire sous forme de table:

		de		
		$+S$	$0\ S$	$-S$
à	$+S$	1	0	0
	$0\ S$	0	1	0
	$-S$	0	0	1

(5.8)

Ce tableau de neuf nombres – appelé une *matrice* – résume les phénomènes que nous avons décrits.

5-2 Expériences avec des atomes filtrés

C'est maintenant que se pose la grande question: que se passe-t-il si le deuxième appareil est basculé à un angle différent de façon que l'axe de son champ ne soit plus parallèle au premier? Il pourrait être non seulement basculé, mais aussi pointé dans une direction différente – il pourrait, par exemple, prendre le faisceau à 90° de la direction originale. Pour nous rendre les choses plus aisées, pensons d'abord à un arrangement dans lequel le deuxième appareil de Stern-

* Lire: $(+S)$ – «plus S»; $(0S)$ – «zéro S»; $(-S)$ – «moins S».

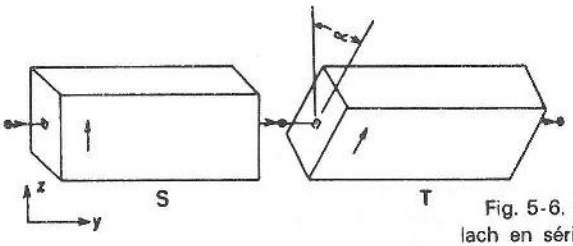


Fig. 5-6. Deux filtres du type Stern-Gerlach en série; on a fait tourner le second d'un angle α par rapport au premier.

Gerlach est tourné d'un angle α autour de l'axe y, comme le montre la Fig. 5-6. Nous appellerons le deuxième appareil T. Supposons que nous préparions l'expérience suivante:

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \quad \underset{T}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}},$$

ou bien l'expérience

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \quad \underset{T}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}}.$$

Que sort-il de l'extrémité du montage dans ces deux cas?

La réponse est la suivante: si les atomes sont dans un état défini par rapport à S, ils ne sont *pas* dans le même état par rapport à T – un état $(+S)$ n'est *pas* aussi un état $(+T)$. *Il y a* cependant une certaine *amplitude* pour trouver l'atome dans un état $(+T)$ – ou dans un état $(0\,T)$ ou dans un état $(-T)$.

En d'autres termes, quel que soit le soin que nous avons pris pour nous assurer que les atomes étaient dans un état défini, le fait est que, si les atomes passent à travers un appareil orienté à un angle différent, ils ont, pour ainsi dire, à se réorienter – ce qu'ils font, ne l'oubliez pas, au hasard. Nous ne pouvons envoyer qu'une particule à la fois, et nous ne pouvons donc que poser la question: quelle est la probabilité pour qu'elle traverse l'appareil? Quelques-uns des atomes qui sont passés à travers S finiront dans un état $(+T)$, quelques-uns dans un état $(0\,T)$, et quelques autres dans un état $(-T)$ – chacun avec différentes chances. Ces chances peuvent être calculées par le carré du module des amplitudes complexes; ce que nous voulons, c'est une méthode mathématique, ou une description quantique pour ces amplitudes. Ce qu'il nous faut connaître, ce sont des quantités comme

$$\langle -T \mid +S\rangle,$$

ce par quoi nous entendons: l'amplitude pour qu'un atome initialement dans un état $(+S)$ aille dans un état $(-T)$ (ce qui n'est *pas* zéro sauf si T et S sont parallèles). Il y a d'autres amplitudes, telles que

$$\langle +T \mid 0\,S\rangle, \qquad \text{ou} \qquad \langle 0\,T \mid -S\rangle, \qquad \text{etc.}$$

Il y a en fait neuf de ces amplitudes – formant une autre matrice – qu'une théorie des particules devrait nous permettre de calculer. Exactement comme $F = ma$ nous dit comment calculer ce qui arrive à une particule classique dans n'importe quelles circonstances, de même les lois de la mécanique quantique nous permettent de calculer l'amplitude pour qu'une particule passe à travers un appareil particulier. Le problème central, est alors d'être capable de calculer – pour tout angle de rotation a, ou en fait pour n'importe quelle orientation – les neuf amplitudes:

$$\begin{array}{lll} \langle +T \mid +S\rangle, & \langle +T \mid 0\,S\rangle, & \langle +T \mid -S\rangle, \\ \langle 0\,T \mid +S\rangle, & \langle 0\,T \mid 0\,S\rangle, & \langle 0\,T \mid -S\rangle, \\ \langle -T \mid +S\rangle, & \langle -T \mid 0\,S\rangle, & \langle -T \mid -S\rangle. \end{array} \tag{5.9}$$

Nous pouvons déjà calculer quelques relations parmi ces amplitudes. Tout d'abord, suivant nos définitions, le carré

$$|\langle +T \mid +S\rangle|^2$$

est la *probabilité* pour qu'un atome dans un état $(+\,S)$ aille dans un état $(+\,T)$. Il sera souvent plus commode d'écrire de tels carrés sous la forme équivalente

$$\langle +T \mid +S\rangle\langle +T \mid +S\rangle^*.$$

Avec les mêmes notations, le nombre

$$\langle 0\,T \mid +S\rangle\langle 0\,T \mid +S\rangle^*$$

est la probabilité pour qu'une particule de l'état $(+\,S)$ aille dans l'état $(0\,T)$, et

$$\langle -T \mid +S\rangle\langle -T \mid +S\rangle^*$$

est la probabilité pour qu'elle aille dans l'état $(-\,T)$. Mais nos appareils sont faits de telle façon que tout atome qui entre dans l'appareil T doit être trouvé dans *l'un* des trois états de l'appareil T – il n'y a pas d'autres places où aller, quel que soit l'atome considéré. Par conséquent la somme des trois probabilités que nous venons juste d'écrire doit être égale à 100 %. Nous avons la relation

$$\langle +T \mid +S\rangle\langle +T \mid +S\rangle^* + \langle 0\,T \mid +S\rangle\langle 0\,T \mid +S\rangle^* + \langle -T \mid +S\rangle\langle -T \mid +S\rangle^* = 1. \tag{5.10}$$

Il y a, bien sûr, deux autres équations similaires que nous obtenons si nous partons avec un état $(0\,S)$ ou un état $(-\,S)$. Mais c'est là tout ce que nous pouvons obtenir facilement, si bien que nous devons maintenant passer à quelques autres questions générales.

5-3 Filtres de Stern-Gerlach en série

Voici une intéressante question: supposons que nous ayons des atomes filtrés dans l'état $(+\,S)$, nous pouvons alors les envoyer à travers un deuxième filtre, dans un état $(0\,T)$ par exemple, et *ensuite* à travers encore *un autre* filtre $(+\,S)$. (Nous appellerons le dernier filtre S' simplement pour pouvoir le distinguer

du premier filtre S.) Les atomes se rappellent-ils qu'ils ont été dans un état $(+S)$? En d'autres termes, prenons l'expérience suivante:

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\|} \quad \underset{T}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\|} \quad \underset{S'}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\|}. \tag{5.11}$$

Nous voulons savoir si tous ceux qui sont passés à travers T passent aussi à travers S'. *Ils ne passent pas.* Dès qu'ils ont été filtrés par T, ils *ne se rappellent plus* du tout qu'ils étaient dans un état $(+S)$ lorsqu'ils entrèrent dans T. Notez que le deuxième appareil S dans (5.11) est orienté exactement de la même façon que le premier, si bien que c'est encore un filtre du type S. Les états filtrés par S' sont bien entendu encore $(+S)$, $(0\,S)$ et $(-S)$.

Le point important est celui-ci: *si le filtre T laisse passer seulement un faisceau*, la *fraction* qui passe à travers le deuxième filtre S ne dépend que du montage du filtre T et est complètement indépendante de ce qui précède celui-ci. Le fait que les mêmes atomes aient tout d'abord été triés par un filtre S n'a aucune influence sur ce qu'ils peuvent faire une fois qu'ils ont été triés en un faisceau pur par l'appareil T. Par conséquent la probabilité pour obtenir différents états est la même quoi qu'il se soit passé avant que les atomes entrent dans l'appareil T.

A titre d'exemple, comparons l'expérience (5.11) avec l'expérience suivante:

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\|} \quad \underset{T}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\|} \quad \underset{S'}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\|} \tag{5.12}$$

dans laquelle seul le premier S est changé. Disons que l'angle α (entre S et T) est tel que, dans l'expérience (5.11), un tiers des atomes qui passent à travers T passent aussi à travers S'. Dans l'expérience (5.12), quoiqu'il y ait en général un nombre différent d'atomes passant à travers T, la *même fraction de ceux-ci* – un tiers – passe aussi à travers S'.

Nous pouvons montrer, en fait, en partant de ce que vous avez appris auparavant, que la fraction des atomes qui sort de T et qui passe à travers un S' particulier dépend seulement de T et de S' et de rien de ce qui s'est passé auparavant. Comparons l'expérience (5.12) avec

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\|} \quad \underset{T}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\|} \quad \underset{S'}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\|}. \tag{5.13}$$

L'amplitude pour qu'un atome qui est sorti de S passe aussi, à la fois à travers T et à travers S' est, pour les expériences de (5.12),

$$\langle +S \mid 0\,T\rangle\langle 0\,T \mid 0\,S\rangle.$$

La probabilité correspondante est

$$|\langle +S \mid 0\,T\rangle\langle 0\,T \mid 0\,S\rangle|^2 = |\langle +S \mid 0\,T\rangle|^2\,|\langle 0\,T \mid 0\,S\rangle|^2.$$

La probabilité pour l'expérience (5.13) est

$$|\langle 0\,S \mid 0\,T\rangle\langle 0\,T \mid 0\,S\rangle|^2 = |\langle 0\,S \mid 0\,T\rangle|^2\,|\langle 0\,T \mid 0\,S\rangle|^2.$$

Le rapport des deux est

$$\frac{|\langle 0\,S \mid 0\,T\rangle|^2}{|\langle +S \mid 0\,T\rangle|^2}$$

et ne dépend que de T et de S', et non pas du faisceau $(-S)$, $(0\,S)$ ou $(-S)$ sélecté par S. (Les deux nombres peuvent croître ou décroître ensemble, selon ce qui passe à travers T.) Bien entendu, nous trouverions le même résultat si nous comparions les probabilités pour que les atomes aillent dans les états plus ou moins par rapport à S', ou encore les probabilités pour aller dans les états zéro ou moins.

En fait, comme ces rapports ne dépendent que du faisceau que laisse passer T, et pas de la sélection faite par le filtre S, il est clair que nous obtiendrions un résultat semblable même si le dernier appareil n'était pas un filtre S. Si nous utilisons comme troisième appareil – nous l'appellerons maintenant R – un appareil tourné d'un angle arbitraire par rapport à T, nous trouverons qu'un rapport tel que $|\langle 0\,R|0\,T\rangle|^2/|\langle +R|0\,T\rangle|^2$ est indépendant du faisceau qui est passé par le premier filtre S.

5-4 États de base

Ces résultats illustrent un des principes de base de la mécanique quantique: tout système atomique peut être séparé par une méthode de filtrage en un certain ensemble de ce que nous appellerons des *états de base*, et le comportement futur des atomes de tout état de base donné ne dépend que de la nature de l'état de base – il est indépendant de toute l'histoire des atomes*. Les états de base dépendent bien entendu du filtre utilisé; par exemple, les trois états $(+T)$, $(0\,T)$ et $(-T)$ forment un ensemble d'états de base; les trois états $(+S)$, $(0\,S)$ et $(-S)$ en forment un autre. Il y a un grand nombre de possibilités, toutes aussi bonnes les unes que les autres.

Il nous faut faire attention et dire que nous considérons de *bons* filtres qui produisent naturellement des faisceaux «purs». Si par exemple, notre appareil de Stern-Gerlach ne produisait pas une bonne séparation des trois faisceaux et que nous ne puissions pas les séparer proprement en utilisant nos masques, nous ne pourrions pas alors faire une séparation complète en états de base. Nous pouvons dire si nous avons des états de base en regardant si les faisceaux

* Par «état de base» nous ne voulons pas impliquer quoi que ce soit de plus que ce qui est dit ici. Le déterminatif «de base» n'a aucunement la signification de «fondamental». Nous utilisons le mot base avec l'idée d'une *base* pour la description, un peu dans le même sens que l'on parle de «nombres de *base* dix».

peuvent être de nouveau séparés par un autre filtre du même genre. Si nous avons un état $(+T)$ pur, par exemple, tous les atomes passeront à travers

$$\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\Big\|\right\}_T,$$

et aucun ne passera à travers

$$\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\Big\|\right\}_T,$$

ou à travers

$$\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\Big\|\right\}_T.$$

Ce que nous avons dit sur les états de base signifie qu'il est *possible* de filtrer un état pur de telle façon qu'aucun filtrage ultérieur par un appareil identique ne soit possible.

Nous devons aussi insister sur le fait que ce que nous disons n'est exact que dans des situations très idéalisées. Dans tout appareil de Stern-Gerlach réel, il nous faudrait nous inquiéter de la diffraction par les fentes qui pourrait envoyer quelques atomes dans des états différents, ou encore de la possibilité que les faisceaux contiennent des atomes avec différents états d'excitation internes, etc. Nous avons idéalisé la situation de telle façon que nous ne puissions parler que des états qui sont séparés par le champ magnétique; nous ignorons tout ce qui a affaire avec la position, la quantité de mouvement, les excitations internes, etc. En général, on devrait considérer aussi des états de base triés par rapport à toutes ces choses. Mais pour garder des concepts simples, nous ne considérons que notre ensemble de trois états, ce qui est suffisant pour un traitement exact de la situation idéalisée où les atomes ne sont pas brisés, ou de façon générale maltraités, et où ils reviennent à l'arrêt en sortant de l'appareil.

Vous remarquerez que nous commençons toujours nos expériences de pensée en prenant un filtre avec un seul canal ouvert de façon à commencer avec un état de base défini. Nous faisons cela parce que les atomes sortent de la source* dans différents états distribués au hasard selon ce qui se passe à l'intérieur de la source. (Elle donne un faisceau « non polarisé ».) Ce hasard implique des probabilités d'un genre « classique » – comme dans le jeu de pile ou face – qui sont différentes des probabilités quantiques dont nous nous occupons maintenant. Traiter un faisceau non polarisé nous entraînerait dans des complications supplémentaires qu'il vaut mieux éviter jusqu'à ce que nous comprenions le comportement des faisceaux polarisés. N'essayez donc pas à ce point de considérer ce qui se passe si le *premier* appareil laisse passer plus d'un faisceau. (Nous vous dirons comment vous pouvez traiter de tels cas à la fin du chapitre.)

* N.d.T. Le mot « fourneau », employé par Feynman, rappelle que la source est en général à température élevée.

Revenons maintenant en arrière et voyons ce qui se passe lorsque nous passons de l'état de base d'un filtre à l'état de base d'un autre. Supposons que nous partions à nouveau avec

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \qquad \underset{T}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}}.$$

Les atomes qui sortent de T sont dans l'état de base ($0\,T$) et ne se souviennent pas qu'ils furent auparavant dans l'état ($+\,S$). Certains diraient que dans le filtrage par T nous avons « perdu l'information » sur l'état précédent ($+\,S$) parce que nous avons « perturbé » les atomes lorsque nous les avons séparés en trois faisceaux dans l'appareil T. Mais cela n'est pas vrai. L'information antérieure n'est pas perdue par la *séparation* en trois faisceaux, mais par les *masques d'arrêts* que nous avons mis dans l'appareil – comme nous pouvons le voir par l'ensemble d'expériences suivant.

Nous partons avec un filtre $+\,S$ et nous appellerons N le nombre d'atomes qui passent au travers. Si nous plaçons ensuite un filtre $0\,T$, le nombre d'atomes qui sort est une fraction du nombre original, disons αN. Si nous plaçons un autre filtre $+\,S$, seule une fraction des atomes atteindra l'extrémité de l'appareil. Nous pouvons indiquer cela de la façon suivante:

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \xrightarrow{N} \underset{T}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \xrightarrow{\alpha N} \underset{S'}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \xrightarrow{\beta\alpha N}. \tag{5.14}$$

Si notre troisième appareil S' sélectionnait un état différent, disons l'état ($0\,S$), une fraction différente, disons γ, passerait à travers*. Nous aurions

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \xrightarrow{N} \underset{T}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \xrightarrow{\alpha N} \underset{S'}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \xrightarrow{\gamma\alpha N}. \tag{5.15}$$

Supposons maintenant que nous répétions ces deux expériences, mais en ôtant tous les masques de T. Nous trouverions alors les résultats remarquables suivants:

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \xrightarrow{N} \underset{T}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \xrightarrow{N} \underset{S'}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \xrightarrow{N}, \tag{5.16}$$

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \xrightarrow{N} \underset{T}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \xrightarrow{N} \underset{S'}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \xrightarrow{0}. \tag{5.17}$$

---

* Avec notre notation précédente $\alpha = |\langle 0T|+S\rangle|^2$, $\beta = |\langle +S|0T\rangle|^2$, et $\gamma = |\langle 0S|0T\rangle|^2$.

Tous les atomes passent à travers S' dans le premier cas, mais *aucun* dans le deuxième cas! C'est là une des grandes lois de la mécanique quantique. Que la nature travaille de cette façon n'est pas évident en soi, mais les résultats que nous avons donnés correspondent, pour notre situation idéalisée, au comportement quantique observé dans d'innombrables expériences.

5-5 Amplitudes en interférences

Comment peut-il se faire qu'en allant de (5.15) à (5.17) – c'est-à-dire *en ouvrant de nouveaux canaux* – nous obtenions *moins* d'atomes? C'est là le vieux mystère, le grand mystère de la mécanique quantique – l'interférence des amplitudes. C'est le même genre de phénomène que nous avons vu pour la première fois avec l'expérience d'interférence d'électrons à travers deux fentes. Nous avons vu que nous pouvions obtenir moins d'électrons en certains points avec les deux fentes ouvertes que nous n'en obtenions avec une seule fente ouverte. Quantitativement les choses se passent de la façon suivante. Nous pouvons écrire l'amplitude pour qu'un atome passe par T et S' dans l'appareil (5.17) comme la somme de trois amplitudes, une pour chacun des trois faisceaux de T; leur somme est égale à zéro:

$$\langle 0\,S\,|\,+T\rangle\langle +T\,|\,+S\rangle + \langle 0\,S\,|\,0\,T\rangle\langle 0\,T\,|\,+S\rangle + \langle 0\,S\,|\,-T\rangle\langle -T\,|\,+S\rangle = 0. \tag{5.18}$$

Aucune de ces trois amplitudes n'est zéro – par exemple, le carré du module de la deuxième amplitude est γa, voir (5.15) – mais la *somme est zéro*. Nous aurions encore la même réponse si S' était arrangé de façon à sélectionner l'état $(-S)$. Cependant, avec le montage de (5.16), la réponse est différente. Si nous appellons a l'amplitude pour passer à travers T et S', nous obtenons pour ce cas*

$$a = \langle +S\,|\,+T\rangle\langle +T\,|\,+S\rangle + \langle +S\,|\,0\,T\rangle\langle 0\,T\,|\,+S\rangle + \langle +S\,|\,-T\rangle\langle -T\,|\,+S\rangle = 1. \tag{5.19}$$

Dans l'expérience (5.16), le faisceau a été divisé et recombiné. Humpty Dumpty s'est enfin retrouvé**. L'information sur l'état $(+S)$ original est conservée – tout se passe exactement comme si l'appareil T n'était pas là du tout. Ceci reste vrai quel que soit ce que nous plaçons derrière l'appareil T qui est «grand ouvert». Nous pourrions le faire suivre d'un filtre R – un filtre disposé à n'importe quel angle bizarre – ou de tout ce que nous voulons. La réponse sera toujours la même que si les atomes étaient directement pris à la sortie du premier filtre S.

C'est donc ceci le principe important: un filtre T – ou n'importe quel filtre – ayant ses masques grands ouverts ne produit aucun changement du tout. Nous pourrions ajouter une condition supplémentaire. Le filtre grand ouvert doit non seulement transmettre les trois faisceaux, mais il doit aussi n'introduire aucune perturbation qui ne soit identique pour les trois faisceaux. Par exemple, il ne doit pas avoir un fort champ électrique pour un faisceau et pas pour les autres. La raison en est que, même si une perturbation supplémentaire laissait passer tous les atomes à travers le filtre, elle pourrait changer la *phase* de l'une des amplitudes. L'interférence serait alors modifiée et les amplitudes des Eq. (5.18) et (5.19) seraient différentes. Nous ferons toujours l'hypothèse qu'il n'y a pas de telles perturbations supplémentaires.

---

* Nous ne pouvons pas vraiment conclure de l'expérience que $a = 1$, mais seulement que $|a|^2 = 1$, si bien que a pourrait être $e^{i\delta}$, mais on peut montrer que le choix $\delta = 0$ ne représente aucune perte réelle de généralité.

** N.d.T. Humpty Dumpty, personnage de la littérature enfantine, est un œuf qui s'est cassé...

Écrivons à nouveau les Eq. (5.18) et (5.19) avec une notation perfectionnée. Nous indiquerons par i l'un des trois états $(+T)$, $(0T)$, ou $(-T)$; les équations peuvent alors être écrites:

$$\sum_{\text{tout}\, i} \langle 0\, S \mid i\rangle\langle i \mid +S\rangle = 0 \tag{5.20}$$

et

$$\sum_{\text{tout}\, i} \langle +S \mid i\rangle\langle i \mid +S\rangle = 1. \tag{5.21}$$

De même, pour une expérience où S' est remplacé par un filtre complètement arbitraire R, nous avons

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\|} \quad \underset{T}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \quad \underset{R}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\|}. \tag{5.22}$$

Les résultats seraient toujours les mêmes si l'appareil T était supprimé et si nous avions seulement

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\|} \quad \underset{R}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\|}.$$

Ou bien, en termes mathématiques,

$$\sum_{\text{tout}\, i} \langle +R \mid i\rangle\langle i \mid +S\rangle = \langle +R \mid +S\rangle. \tag{5.23}$$

Ceci est notre loi fondamentale, et elle est vraie de façon générale, tant que i indique les trois états de base d'un filtre quelconque.

Vous remarquerez que dans l'expérience (5.22) il n'y a aucune relation spéciale entre T et S ou R. De plus, les arguments seraient les mêmes quels que soient les états sélectionnés. Pour écrire l'équation de façon générale, sans avoir à nous rapporter aux états spécifiques sélectionnés par S et R, appelons ϕ («phi») l'état préparé par le premier filtre (dans notre exemple particulier, $+S$) et χ («khi») l'état vérifié par le filtre final (dans notre exemple, $+R$). Nous pouvons alors énoncer la loi fondamentale de l'Eq. (5.23) sous la forme

$$\langle \chi \mid \phi\rangle = \sum_{\text{tout}\, i} \langle \chi \mid i\rangle\langle i \mid \phi\rangle, \tag{5.24}$$

où i décrit successivement les trois états de base d'un filtre particulier.

Nous voulons insister à nouveau sur ce que nous entendons par états de base. Ce sont des états comme les trois états qui peuvent être sélectionnés par l'un de nos appareils de Stern-Gerlach. Une des conditions est que, si nous avons un état de base, alors le futur est indépendant du passé. Une autre condition est que, si nous avons un ensemble complet d'états de base, l'Eq. (5.24) est vraie pour tout ensemble d'états initial et final ϕ et χ. Il n'y a pas, cependant, d'ensemble *unique* d'états de base. Nous avons commencé en considérant des états de base *par rapport* à un appareil particulier T. Nous pourrions tout aussi bien considérer un *ensemble différent*

d'états de base par rapport à l'appareil S, ou par rapport à R, etc.* Nous parlons d'habitude, d'états de base « dans une certaine représentation ».

Quelle que soit la représentation choisie, on peut également imposer à un ensemble d'états de base d'être tous différents. Nous voulons dire par là que si nous avons un état $(+T)$, il n'y a aucune amplitude qui lui permette de passer dans un état $(0\,T)$ ou $(-T)$. Si nous indiquons par i et j deux états de base d'un ensemble particulier, les règles générales discutées en relation avec (5.8) sont

$$\langle j \mid i \rangle = 0$$

pour tout i et j qui ne sont pas égaux. Bien sûr, nous savons que

$$\langle i \mid i \rangle = 1.$$

Ces deux équations sont écrites d'habitude comme

$$\langle j \mid i \rangle = \delta_{ji}, \tag{5.25}$$

où δ_{ji} (le « symbole de Kronecker ») est défini comme zéro pour $i \neq j$, et un pour $i = j$.

L'Eq. (5.25) n'est pas indépendante des autres lois que nous avons indiquées. Il se trouve que nous ne nous intéressons pas particulièrement au problème mathématique de la recherche de l'ensemble minimum d'axiomes indépendants qui donne toutes les lois comme des conséquences**. Nous sommes satisfaits si nous avons un ensemble qui est complet et qui n'est pas apparemment incohérent. Nous pouvons cependant montrer que les Eq. (5.25) et (5.24) ne sont pas indépendantes. Supposons que ϕ, dans l'Eq. (5.24), représente l'un des états de base du même ensemble que i, disons le $j$ème état; nous avons alors

$$\langle \chi \mid j \rangle = \sum_i \langle \chi \mid i \rangle \langle i \mid j \rangle.$$

Mais l'Eq. (5.25) dit que $\langle i | j \rangle$ vaut zéro sauf si $i = j$ et la somme devient alors juste $\langle \chi | j \rangle$, si bien que nous obtenons une identité, ce qui montre que les deux lois ne sont pas indépendantes.

Nous pouvons voir qu'il doit y avoir une autre relation entre les amplitudes si les Eq. (5.10) et (5.24) sont toutes deux vraies. L'Eq. (5.10) est

$$\langle +T \mid +S \rangle \langle +T \mid +S \rangle^* + \langle 0\,T \mid +S \rangle \langle 0\,T \mid +S \rangle^* + \langle -T \mid +S \rangle \langle -T \mid +S \rangle^* = 1.$$

Si nous écrivons l'Eq. (5.24), avec l'état $(+S)$ pour ϕ et pour χ, le côté gauche devient $\langle +S \mid +S \rangle$ ce qui vaut clairement 1; si bien que nous obtenons une fois de plus l'Eq. (5.19),

$$\langle +S \mid +T \rangle \langle +T \mid +S \rangle + \langle +S \mid 0\,T \rangle \langle 0\,T \mid +S \rangle + \langle +S \mid -T \rangle \langle -T \mid +S \rangle = 1.$$

---

* En fait, pour des systèmes avec trois – ou plus de trois – états de base, il existe d'autres genres de filtres – complètement différents de l'appareil de Stern-Gerlach – et qui peuvent être utilisés pour obtenir un plus grand choix pour l'ensemble d'états de base (chaque ensemble ayant le même *nombre* d'états).

** Une *vérité* redondante ne nous gêne pas!

Ces deux équations ne sont compatibles (pour toutes les orientations relatives des appareils T et S) que si

$$\langle +S \mid +T\rangle = \langle +T \mid +S\rangle^*,$$
$$\langle +S \mid 0\,T\rangle = \langle 0\,T \mid +S\rangle^*,$$
$$\langle +S \mid -T\rangle = \langle -T \mid +S\rangle^*.$$

Et de là, il s'ensuit que pour toute paire d'états ϕ et χ,

$$\langle \phi \mid \chi\rangle = \langle \chi \mid \phi\rangle^*. \tag{5.26}$$

Si ceci n'était pas vrai, la probabilité ne serait pas « conservée », et des particules seraient « perdues ».

Avant de continuer, nous allons résumer les trois lois importantes qui concernent les amplitudes. Ce sont les Eq. (5.24), (5.25), et (5.26):

$$\begin{aligned} &\text{I} \quad \langle j \mid i\rangle = \delta_{ji}, \\ &\text{II} \quad \langle \chi \mid \phi\rangle = \sum_{\text{tout } i} \langle \chi \mid i\rangle\langle i \mid \phi\rangle, \\ &\text{III} \quad \langle \phi \mid \chi\rangle = \langle \chi \mid \phi\rangle^*. \end{aligned} \tag{5.27}$$

Dans ces équations les indices i et j indiquent *tous* les états de base d'*une* certaine représentation, tandis que ϕ et χ représentent tout état possible de l'atome. Il est important de remarquer que II n'est valable que si la somme est faite sur *tous* les états de base du système (dans notre cas, trois: $+T$, $0\,T$, $-T$). Ces lois ne disent rien sur la façon de choisir une base pour notre ensemble d'états de base. Nous avons commencé en utilisant un appareil T, c'est-à-dire une expérience de Stern-Gerlach avec une orientation arbitraire; mais toute autre orientation disons W, aurait été tout aussi bonne. Nous aurions alors un ensemble d'états différents décrits par i et j, mais toutes les lois seraient encore correctes – il n'y a pas d'ensemble unique. Un des grands jeux de la mécanique quantique est de se servir du fait que les choses peuvent être calculées de plus d'une façon.

5-6 La machinerie de la mécanique quantique

Nous allons vous montrer pourquoi ces lois sont utiles. Supposez que nous ayons un atome dans une condition donnée (nous entendons par là qu'il a été préparé d'une certaine façon), et nous voulons savoir ce qui va lui arriver au cours d'une certaine expérience. En d'autres termes, nous partons avec un atome dans l'état ϕ et nous voulons savoir quelles sont les *chances* pour qu'il passe à travers quelque appareil qui n'accepte les atomes que dans la condition χ. Les lois (précédentes) disent que nous pouvons décrire l'appareil complètement en fonction de trois nombres complexes $\langle \chi \mid i\rangle$, les amplitudes que chaque état de base a d'être dans la condition χ; elles disent aussi que nous pouvons prédire ce qui arrivera si un atome est placé dans l'appareil et si nous décrivons l'état de l'atome en donnant les trois nombres $\langle i \mid \phi\rangle$, qui sont les amplitudes pour que l'atome, dans son état originel, puisse être trouvé dans chacun des états de base. C'est là une idée importante.

Considérons un autre exemple. Réfléchissez au problème suivant: nous partons avec un appareil S; nous avons ensuite tout un fatras d'engins, – que nous pouvons appeler A, et ensuite un appareil R – comme ceci:

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\|} \quad \left\{A\right\} \quad \underset{R}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\|}. \tag{5.28}$$

Par A, nous entendons n'importe quel arrangement compliqué d'appareils de Stern-Gerlach avec des masques ou des demi-masques, orientés selon des angles bizarres, avec des champs électriques et magnétiques étranges... à peu près tout ce que nous pouvons imaginer de mettre. (C'est bien agréable de faire des expériences de pensée – vous n'avez pas à passer par tous les soucis de la *construction* de l'appareil!) Le problème est alors: avec quelle amplitude une particule qui est entrée dans la section A dans l'état $(+S)$ sort-elle de A dans l'état $(0\,R)$, et passe donc à travers le dernier filtre R? Il y a une notation usuelle pour une telle amplitude; c'est

$$\langle 0\,R \mid A \mid +S\rangle.$$

Comme d'habitude, il faut la lire de la droite vers la gauche (comme l'hébreu):

$$\langle \text{arrivée} \mid \text{intermédiaire} \mid \text{départ}\rangle.$$

Si par hasard A ne fait rien – si c'est seulement un canal ouvert – nous pouvons alors écrire

$$\langle 0\,R \mid 1 \mid +S\rangle = \langle 0\,R \mid +S\rangle; \tag{5.29}$$

les deux symboles sont équivalents. Pour un problème plus général nous pourrions remplacer $(+S)$ par un état de départ ϕ et $(0\,R)$ par un état d'arrivée χ, et nous voudrions connaître l'amplitude

$$\langle \chi \mid A \mid \phi\rangle.$$

Une analyse complète de l'appareil A devrait donner l'amplitude $\langle \chi \mid A \mid \phi\rangle$ pour toute paire possible d'états ϕ et χ – donc un nombre infini de combinaisons! Comment pouvons-nous alors donner une description concise du comportement de l'appareil A? Nous pouvons faire cela de la façon suivante. Imaginez que l'appareil de (5.28) soit modifié ainsi

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\|} \quad \underset{T}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \quad \left\{A\right\} \quad \underset{T}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\}} \quad \underset{R}{\left\{\begin{matrix}+\\0\\-\end{matrix}\right\|}. \tag{5.30}$$

Ceci n'est pas vraiment une modification puisque les appareils T sont grand ouverts et ne font rien du tout. Mais cela suggère comment nous pouvons analyser le problème. Il y a un certain ensemble d'amplitudes $\langle i \mid +S\rangle$ pour que les atomes aillent de S dans l'état i de T. Il y a alors un autre ensemble d'amplitudes pour qu'un état i (par rapport à T) entrant dans A sorte comme un état j (par rapport à T). Et finalement il y a une amplitude

pour que chaque état j passe à travers le filtre comme un état $(0\,R)$. Pour chaque chemin possible il y a une amplitude de la forme

$$\langle 0\,R \mid j\rangle\langle j \mid A \mid i\rangle\langle i \mid +S\rangle,$$

et l'amplitude totale est la somme des termes que nous pouvons obtenir avec toutes les combinaisons possibles de i et de j. L'amplitude que nous voulons est

$$\sum_{ij} \langle 0\,R \mid j\rangle\langle j \mid A \mid i\rangle\langle i \mid +S\rangle. \tag{5.31}$$

Si $(0\,R)$ et $(+\,S)$ étaient remplacés par des états quelconques χ et ϕ, nous aurions le même genre d'expressions; si bien que nous avons le résultat général

$$\langle \chi \mid A \mid \phi\rangle = \sum_{ij} \langle \chi \mid j\rangle\langle j \mid A \mid i\rangle\langle i \mid \phi\rangle. \tag{5.32}$$

Remarquez maintenant que le côté droit de l'Eq. (5.32) est réellement «plus simple» que le côté gauche. L'appareil A est complètement décrit par *neuf* nombres $\langle j \mid A \mid i\rangle$ qui décrivent la réponse de A par rapport aux trois états de base de l'appareil T. Une fois que nous connaissons ces neuf nombres, nous pouvons manipuler n'importe quelle paire d'états incidents et sortants ϕ et χ si nous définissons chacun d'eux en fonction des trois amplitudes pour aller dans chacun des trois états de base ou pour en sortir. L'Eq. (5.32) prédit le résultat de toute expérience.

Voici donc la machinerie de la mécanique quantique pour une particule de spin un. Chaque *état* est décrit par trois nombres qui sont ses amplitudes pour être dans chacun des états d'un ensemble d'états de base donné. Chaque appareil est décrit par neuf nombres qui sont les amplitudes pour aller d'un état de base à un autre en traversant l'appareil. Tout peut être calculé à partir de ces nombres.

Les neuf amplitudes qui décrivent l'appareil sont souvent écrites sous la forme d'une matrice carrée – appelée matrice $\langle j \mid A \mid i\rangle$:

$$\begin{array}{cc|ccc|} & & & \text{de} & \\ & & + & 0 & - \\ \text{à} & + & \langle + \mid A \mid +\rangle & \langle + \mid A \mid 0\rangle & \langle + \mid A \mid -\rangle \\ & 0 & \langle 0 \mid A \mid +\rangle & \langle 0 \mid A \mid 0\rangle & \langle 0 \mid A \mid -\rangle \\ & - & \langle - \mid A \mid +\rangle & \langle - \mid A \mid 0\rangle & \langle - \mid A \mid -\rangle \end{array} \tag{5.33}$$

Les mathématiques de la mécanique quantique sont simplement une extension de cette idée. Nous allons vous en donner une simple illustration. Supposons que nous ayons un appareil C que nous voulons analyser – c'est-à-dire dont nous voulons calculer les différents $\langle j \mid C \mid i\rangle$. Par exemple, nous pourrions vouloir savoir ce qui se passe dans une expérience comme

$$\underset{S}{\left\{\begin{matrix} + \\ 0 \\ - \end{matrix}\right\|} \quad \left\{C\right\} \quad \underset{R}{\left\{\begin{matrix} + \\ 0 \\ - \end{matrix}\right\|}. \tag{5.34}$$

Mais nous remarquons alors que C n'est fait que de deux appareils A et B en série – les particules passent à travers A puis à travers B – si bien que nous pouvons écrire symboliquement

$$\left\{C\right\} = \left\{A\right\} \cdot \left\{B\right\}. \tag{5.35}$$

Nous pouvons appeler l'appareil C le « produit » de A et de B. Supposons aussi que nous sachions déjà comment analyser les deux parties, si bien que nous pouvons obtenir les matricés (par rapport à T) de A et de B. Notre problème est alors résolu. Nous pouvons facilement trouver

$$\langle \chi \mid C \mid \phi \rangle$$

pour tout état d'entrée et de sortie. Nous écrivons tout d'abord que

$$\langle \chi \mid C \mid \phi \rangle = \sum_k \langle \chi \mid B \mid k \rangle \langle k \mid A \mid \phi \rangle.$$

Voyez-vous pourquoi? (*Remarque:* imaginez que l'on met un appareil T entre A et B.) Si nous considérons alors le cas particulier dans lequel ϕ et χ sont aussi des états de base (de T), disons i et j, nous avons

$$\langle j \mid C \mid i \rangle = \sum_k \langle j \mid B \mid k \rangle \langle k \mid A \mid i \rangle. \tag{5.36}$$

Cette équation donne la matrice pour l'appareil « produit » C en fonction des deux matrices des appareils A et B. Les mathématiciens appellent la nouvelle matrice $\langle j | C | i \rangle$ formée à partir des deux matrices $\langle j | B | i \rangle$ et $\langle j | A | i \rangle$ – suivant la sommation de l'Eq. (5.36) – la matrice « produit » BA des deux matrices B et A. (Notez que *l'ordre* est important $AB \neq BA$.) Par conséquent, nous pouvons dire que la matrice pour une succession de deux appareils est la matrice produit des matrices pour chacun des deux appareils (en mettant le *premier* appareil *à droite* dans le produit). Quiconque connaît l'algèbre des matrices comprend alors que ce que nous voulons dire est juste l'Eq. (5.36).

5-7 Transformation dans une base différente

Nous voulons faire un dernier commentaire sur les états de base utilisés dans le calcul. Supposons que nous ayons choisi une certaine base pour travailler – disons la base S – et que quelqu'un d'autre décide de faire le même calcul avec une base différente – disons une base T. Pour que les choses soient claires appelons nos états de base les états (iS), où $i = +, 0, -$. De même, nous pouvons appeler les états de base de l'autre personne (jT). Comment pouvons-nous comparer notre calcul avec le sien? Les réponses finales quant au résultat d'une mesure doivent en fin de compte être les mêmes, quoique les diverses amplitudes et matrices employées dans le calcul soient différentes. Comment sont-elles reliées? Par exemple, si lui et nous partons avec le même ϕ, nous l'écrirons en fonction des trois amplitudes $\langle iS | \phi \rangle$, pour que ϕ aille dans nos états de base de la représentation S, tandis qu'il décrira le même état par les amplitudes $\langle jT | \phi \rangle$ pour qu'il aille dans les états de base de sa représentation T. Comment pouvons-nous vérifier que nous sommes vraiment tous les deux en train de décrire le même état ϕ? Nous pouvons le faire avec la règle générale II de (5.27). En remplaçant χ par n'importe lequel de ses états jT, nous avons

$$\langle jT \mid \phi \rangle = \sum_i \langle jT \mid iS \rangle \langle iS \mid \phi \rangle. \tag{5.37}$$

Pour relier les deux représentations, il nous suffit de donner les neuf nombres complexes de la matrice $\langle jT|iS\rangle$. Cette matrice peut être utilisée pour convertir toutes ses équations dans notre forme. Elle nous dit comment *faire la transformation* d'un état de base à un autre. (C'est pour cette raison que $\langle jT|iS\rangle$ est quelquefois appelé la « matrice de transformation de la représentation S dans la représentation T». Grands mots!)

Dans le cas de particules de spin un pour lesquelles nous avons seulement trois états de base (pour des spins plus élevés il y en a un plus grand nombre) la situation mathématique est analogue à celle que nous avons vue pour l'algèbre des vecteurs. Chaque vecteur peut être représenté en donnant trois nombres – les composantes le long des axes x, y et z. C'est-à-dire que chaque vecteur peut être décomposé en trois vecteurs « de base » qui sont les vecteurs le long des trois axes. Mais supposons que quelqu'un d'autre décide d'utiliser un ensemble d'axes différents x', y' et z'. Il utilisera des nombres différents pour représenter un vecteur particulier. Ses calculs sembleront différents, mais les résultats finals seront les mêmes. Nous avons étudié cela auparavant et nous connaissons les règles pour transformer des vecteurs d'un ensemble d'axes à un autre.

Vous avez peut-être envie de voir comment fonctionnent ces transformations en mécanique quantique, en essayant d'en faire quelques-unes; c'est pourquoi nous allons vous donner, sans aucune preuve, les matrices de transformation pour convertir les amplitudes de spin un d'une représentation S dans une autre représentation T, pour diverses orientations relatives des filtres S et T. (Nous vous montrerons dans un chapitre suivant comment démontrer ces résultats.)

Premier cas: l'appareil T a le même axe y (le long duquel les particules se déplacent) que l'appareil S, mais il est tourné autour de l'axe commun y d'un angle α (comme dans la Fig. 5-6). (Pour être précis, nous pouvons définir un système de coordonnées x', y', z' par rapport à l'appareil T qui est relié aux coordonnées de l'appareil S par: $z' = z\cos\alpha + x\sin\alpha$, $x' = x\cos\alpha - z\sin\alpha$, $y' = y$.) Les amplitudes de transformation sont alors:

$$
\begin{aligned}
\langle +T \mid +S\rangle &= \tfrac{1}{2}(1+\cos\alpha),\\
\langle 0T \mid +S\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\alpha,\\
\langle -T \mid +S\rangle &= \tfrac{1}{2}(1-\cos\alpha),\\
\langle +T \mid 0\,S\rangle &= +\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\alpha,\\
\langle 0T \mid 0\,S\rangle &= \cos\alpha,\\
\langle -T \mid 0\,S\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\alpha,\\
\langle +T \mid -S\rangle &= \tfrac{1}{2}(1-\cos\alpha),\\
\langle 0T \mid -S\rangle &= +\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\alpha,\\
\langle -T \mid -S\rangle &= \tfrac{1}{2}(1+\cos\alpha).
\end{aligned}
\tag{5.38}
$$

Deuxième cas: l'appareil T a le même axe z que S, mais il est tourné autour de l'axe z d'un angle β. (La transformation des coordonnées est $z' = z$, $x' =$

$x \cos\beta + y \sin\beta$, $y' = y \cos\beta - x \sin\beta$.) Les amplitudes de transformation sont alors:

$$\begin{aligned} \langle +T \mid +S \rangle &= e^{+i\beta}, \\ \langle 0\,T \mid 0\,S \rangle &= 1, \\ \langle -T \mid -S \rangle &= e^{-i\beta}, \\ \text{toutes les autres} &= 0. \end{aligned} \tag{5.39}$$

Remarquez que n'importe quelle rotation de T peut être construite à partir des deux rotations que nous venons de décrire.

Si un état ϕ est défini par les trois nombres

$$C_+ = \langle +S \mid \phi \rangle, \qquad C_0 = \langle 0\,S \mid \phi \rangle, \qquad C_- = \langle -S \mid \phi \rangle, \tag{5.40}$$

et si le même état est décrit du point de vue de T par les trois nombres

$$C'_+ = \langle +T \mid \phi \rangle, \qquad C'_0 = \langle 0\,T \mid \phi \rangle, \qquad C'_- = \langle -T \mid \phi \rangle, \tag{5.41}$$

alors les coefficients $\langle jT \mid iS \rangle$ de (5.38) ou de (5.39) donnent la transformation qui relie C'_i et C'_i. En d'autres termes, les C_i sont tout à fait comme les composantes d'un vecteur qui apparaîtraient comme différentes selon les points de vue de S ou de T.

Pour une particule de spin un, et *seulement* dans ce cas – parce qu'elle ne requiert que *trois* amplitudes – la correspondance avec un vecteur est très claire. Dans chaque cas, il y a trois nombres qui se transforment d'une façon bien définie dans tout changement de coordonnées. En fait, il y a un ensemble d'états de base *qui se transforment exactement comme les trois composantes d'un vecteur*. Les trois combinaisons

$$C_x = -\frac{1}{\sqrt{2}}(C_+ - C_-), \qquad C_y = -\frac{i}{\sqrt{2}}(C_+ + C_-), \qquad C_z = C_0 \tag{5.42}$$

se transforment en C'_x, C'_y et C'_z exactement de la même façon que x, y, z se transforment en x', y', z'. (Vous pouvez vérifier qu'il en est bien ainsi en employant les lois de transformation [5.38] et [5.39].) Vous voyez maintenant pourquoi une particule de spin un est souvent appelée une « particule vectorielle ».

5-8 Autres situations

Nous avons commencé en remarquant que notre discussion des particules de spin un serait un prototype de tout problème de mécanique quantique. La généralisation n'est qu'une question de nombre d'états. Au lieu de trois états seulement, une situation quelconque peut impliquer n états de base*. Nos lois fondamentales, Eq. (5.27) ont exactement la même forme – les indices i et j décrivant alors successivement les n états de base. Tout phénomène peut être analysé en donnant les amplitudes qu'il a de commencer et de se terminer dans chacun des états de base, et ensuite,

* Le nombre d'états de base n peut être, et est le plus souvent, infini.

en sommant sur l'ensemble complet des états de base. Tout ensemble d'états de base peut être utilisé, et si quelqu'un souhaite en utiliser un différent, c'est tout à fait possible; les deux ensembles peuvent être reliés en utilisant une matrice de transformation n par n. Nous aurons l'occasion d'en dire plus sur ces transformations par la suite.

Finalement, nous avons promis de dire ce qu'il faut faire si les atomes proviennent directement d'une source, passent à travers quelque appareil disons A, et sont ensuite analysés par un filtre qui sélectionne les états χ. Vous ne savez pas ce qu'est l'état χ des atomes lors de leur départ. Il vaut peut-être mieux que vous ne vous souciez pas encore de ce problème maintenant et que vous vous concentriez plutôt sur des problèmes dans lesquels on part avec des états purs. Mais si vous insistez voici comment on peut résoudre le problème.

Tout d'abord, il vous faut deviner de façon raisonnable comment les atomes sortant de la source sont répartis dans les différents états. Par exemple, si la source n'a rien de « spécial », vous pouvez raisonnablement penser que les atomes quitteront le four avec des orientations aléatoires. De façon quantique, cela revient à dire que vous ne savez rien sur les états, sauf qu'un tiers des atomes sont dans l'état $(+S)$, un tiers dans l'état $(0\,S)$, et un tiers dans l'état $(-S)$. Pour ceux qui sont dans l'état $(+S)$ l'amplitude pour passer à travers l'appareil est $\langle\chi|A|+S\rangle$ et la probabilité est $|\langle\chi|A|+S\rangle|^2$, et de même pour les autres. La probabilité totale est alors

$$\tfrac{1}{3}|\langle\chi\,|\,A\,|\,+S\rangle|^2 + \tfrac{1}{3}|\langle\chi\,|\,A\,|\,0\,S\rangle|^2 + \tfrac{1}{3}|\langle\chi\,|\,A\,|\,-S\rangle|^2.$$

Pourquoi avons-nous utilisé S plutôt que T par exemple? Chose surprenante: la réponse est la même quelle que soit la façon dont nous choisissons notre décomposition initiale – tant que nous n'avons affaire à des orientations complètement aléatoires. On trouve de la même façon que

$$\sum_i |\langle\chi\,|\,iS\rangle|^2 = \sum_j |\langle\chi\,|\,jT\rangle|^2$$

pour tout χ. (Nous vous laissons le prouver.)

Notez qu'il n'*est pas* correct de dire que l'état d'entrée a l'amplitude $\sqrt{1/3}$ d'être en $(+S)$, $\sqrt{1/3}$ d'être en $(0\,S)$, $\sqrt{1/3}$ d'être en $(-S)$; cela impliquerait que certaines interférences sont possibles. Le fait est, simplement, que vous ne *savez* pas ce qu'est l'état initial; vous devez raisonner en termes de probabilité pour que le système parte dans les différents états initials possibles et ensuite, vous devez prendre une moyenne pondérée des différentes possibilités.

6

Spin un demi*

6-1 Transformation des amplitudes

6-2 Transformation dans un système de coordonnées ayant subi une rotation

6-3 Rotations autour de l'axe z

6-4 Rotations de 180° et de 90° autour de y

6-5 Rotations autour de x

6-6 Rotations quelconques

6-1 Transformation des amplitudes

Dans le chapitre précédent, en utilisant comme exemple, un système de spin un, nous avons dégagé les principes généraux de la mécanique quantique.

Tout état ψ peut être décrit sur un ensemble d'états de base en donnant les amplitudes qu'il a pour être dans chacun des états de base.

L'amplitude pour aller d'un état dans un autre peut être écrite en général comme une somme de produits, chaque produit étant l'amplitude pour aller dans un des états de base que multiplie l'amplitude pour aller de cet état de base à l'état final et la somme comprenant un terme pour chaque état de base:

$$\langle \chi \mid \psi \rangle = \sum_i \langle \chi \mid i \rangle \langle i \mid \psi \rangle. \tag{6.1}$$

Les états de base sont orthogonaux – et l'amplitude pour être dans l'un si vous êtes dans l'autre est zéro:

$$\langle i \mid j \rangle = \delta_{ij}. \tag{6.2}$$

L'amplitude pour aller d'un état dans un autre directement est égale au complexe conjugué de l'amplitude pour le processus inverse:

$$\langle \chi \mid \psi \rangle^* = \langle \psi \mid \chi \rangle. \tag{6.3}$$

Nous avons également un peu discuté le fait qu'il peut y avoir plus d'une base pour les états et le fait que nous pouvons utiliser l'Eq. (6.1) pour passer d'une base à

* Ce chapitre est une sorte d'excursion longue et abstraite, il n'introduit aucune idée à laquelle nous n'arrivions d'une autre façon dans l'un des chapitres suivants. Par conséquent, vous pouvez le sauter et y revenir plus tard si cela vous intéresse.

une autre. Supposons par exemple que nous ayons les amplitudes $\langle iS \mid \psi \rangle$ de trouver l'état ψ dans l'un quelconque des états de base i d'un système de base S, mais que nous décidions alors que nous préférerions décrire cet état en fonction d'un autre ensemble d'états de base, disons les états j appartenant à la base T. Dans la formule générale, Eq. (6.1), nous pourrions substituer jT à la place de χ et obtenir la formule suivante:

$$\langle jT \mid \psi \rangle = \sum_i \langle jT \mid iS \rangle \langle iS \mid \psi \rangle. \tag{6.4}$$

Les amplitudes pour que l'état (ψ) soit dans l'un des états de base (jT) sont reliées aux amplitudes pour qu'il soit dans l'état de base (iS) par l'ensemble des coefficients $\langle jT \mid iS \rangle$. S'il y a N états de base, il y a N^2 de ces coefficients. Un tel ensemble de coefficients est souvent appelé la «*matrice de transformation* pour aller de la *représentation S à la représentation T*». Cela semble plutôt formidable mathématiquement, mais en rebaptisant cette expression nous pouvons voir qu'elle n'est vraiment pas si terrible. Si nous appelons C_i l'amplitude pour que l'état ψ soit dans l'état de base iS – c'est-à-dire $C_i = \langle iS \mid \psi \rangle$ – et si nous appelons C'_j l'amplitude correspondante pour le système de base T, – c'est-à-dire $C'_j = \langle jT \mid \psi \rangle$, alors, on peut récrire l'Eq. (6.4) comme

$$C'_j = \sum_i R_{ji} C_i, \tag{6.5}$$

où R_{ji} signifie la même chose que $\langle jT \mid iS \rangle$. Chaque amplitude C'_j est égale à la somme pour tout i de l'un des coefficients R_{ji}, que multiplie l'amplitude C_i. Ceci est donc de la même forme que la transformation d'un vecteur d'un système de coordonnées dans un autre.

Pour éviter d'être trop abstrait pendant trop longtemps, nous vous avons donné quelques exemples de ces coefficients dans le cas du spin un, afin que vous puissiez voir comment les utiliser en pratique. Par ailleurs, c'est là une des très belles propriétés de la mécanique quantique que, partant du fait brut qu'il y a trois états et des propriétés de symétrie de l'espace par rapport aux rotations, on peut trouver ces coefficients par un raisonnement purement abstrait. L'inconvénient de vous présenter si tôt de tels arguments est de vous plonger dans l'abstraction avant que nous ne «revenions sur terre». Cependant, cette propriété est si belle que nous allons vous la présenter quand même.

Dans ce chapitre, nous allons vous montrer comment on peut trouver les coefficients de transformation pour des particules de spin un demi. Nous prenons ce cas plutôt que celui du spin un, parce qu'il est un peu plus facile. Notre problème consiste donc à déterminer les coefficients R_{ji} pour des particules – ou des systèmes atomiques – qui sont divisés en deux faisceaux par un appareil de Stern et Gerlach. Nous allons calculer tous les coefficients de la transformation d'une représentation à une autre par un pur raisonnement – plus quelques hypothèses. *Quelques* hypothèses sont toujours nécessaires pour utiliser un «pur» raisonnement! Quoique les arguments soient abstraits et quelque peu compliqués, les résultats que nous obtiendrons seront relativement simples à énoncer et faciles à comprendre – et les résultats sont les choses les plus importantes. Vous pouvez, si vous voulez, considérer ceci comme une sorte d'excursion culturelle. En fait, nous nous sommes arrangés pour que tous les résultats essentiels obtenus ici soient aussi

obtenus de façon différente dans les chapitres suivants, quand nous en aurons besoin. Vous n'avez donc pas à craindre de perdre le fil de notre étude de la mécanique quantique si vous sautez complètement ce chapitre ou bien si vous l'étudiez plus tard. Cette excursion est « culturelle » en ce sens qu'elle est faite pour montrer que les principes de la mécanique quantique sont non seulement intéressants, mais qu'ils sont aussi si profonds qu'en ajoutant quelques hypothèses supplémentaires sur la structure de l'espace, nous pouvons déduire un grand nombre de propriétés des systèmes physiques. Par ailleurs, il est important de savoir d'où proviennent les différentes conséquences de la mécanique quantique car, tant que nos lois physiques sont incomplètes, – et nous savons qu'elles le sont – il est intéressant de trouver si les endroits où nos théories sont en désaccord avec l'expérience sont ceux où notre logique est la plus solide ou bien là où elle est la plus faible. Jusqu'à maintenant, il se trouve que là où notre logique est la plus abstraite, elle conduit toujours aux résultats corrects – c'est-à-dire à un accord avec l'expérience. C'est seulement lorsque nous essayons de construire des modèles spécifiques de la machinerie interne des particules fondamentales que nous sommes incapables de trouver une théorie qui soit en accord avec l'expérience. La théorie que nous sommes sur le point de décrire est en accord avec l'expérience partout où elle a été essayée – aussi bien pour les particules étranges que pour les électrons, les protons, etc.

Une remarque sur un point ennuyeux, mais intéressant, avant que nous ne continuions: il n'est pas possible de déterminer les coefficients R_{ji} de façon unique, car il y a toujours un certain arbitraire dans les amplitudes de probabilité. Si vous avez un ensemble d'amplitudes quelconques, disons les amplitudes pour aller en quelque endroit en passant par un grand nombre de différentes routes, et si vous multipliez chaque amplitude par le même facteur de phase – disons par $e^{i\delta}$ – vous obtenez un nouvel ensemble qui est tout juste aussi bon que le premier. Il est donc toujours possible de faire un changement de phase arbitraire des amplitudes dans tout problème – si nous voulons le faire.

Supposez que vous calculiez une certaine probabilité en écrivant une somme de plusieurs amplitudes, disons $(A + B + C + \cdots)$ et en prenant le carré du module. Quelqu'un d'autre peut alors calculer la même chose en utilisant la somme des amplitudes $(A' + B' + C' + \cdots)$ et en prenant le carré du module. Si tous les A', B', C', etc. sont égaux aux $A, B, C, \cdots$ au facteur $e^{i\delta}$ près, toutes les probabilités obtenues en prenant le carré des modules seront exactement les mêmes puisque $(A' + B' + C' \cdots)$ est alors égal à $e^{i\delta}$ $(A + B + C + \cdots)$. Ou bien supposez par exemple que nous étions en train de calculer quelque chose avec l'Éq. (6.1), et que nous changions soudainement toutes les phases d'un certain système de base. Chacune des amplitudes $\langle i \mid \psi \rangle$ serait multipliée par le même facteur $e^{i\delta}$. De même, les amplitudes $\langle i \mid \chi \rangle$ seraient aussi changées par $e^{i\delta}$, mais les amplitudes $\langle \chi \mid i \rangle$ sont les complexes conjuguées des amplitudes $\langle i \mid \chi \rangle$. Par conséquent elles changent par un facteur $e^{-i\delta}$. Les plus et moins $i\delta$ dans les exposants s'annulent et nous obtiendrions la même expression que nous avions au début. Si bien que c'est une règle générale que si nous changeons toutes les amplitudes, par rapport à un même système de base, par une même phase – ou même si nous changeons *toutes* les amplitudes d'un problème par une même phase – cela ne change rien. Il y a par conséquent une certaine liberté dans le choix des phases de notre matrice de transformation. De temps à autre nous ferons un choix arbitraire – en général pour suivre des conventions d'usage général.

6-2 Transformation dans un système de coordonnées ayant subi une rotation

Considérons à nouveau l'appareil de Stern-Gerlach « amélioré » qui a été décrit dans le chapitre précédent. Un faisceau de particules de spin un demi, entrant par la gauche, est, en général, divisé en *deux* faisceaux, comme l'indique schématiquement la Fig. 6-1. (Pour un spin *un* il y avait trois faisceaux.) Comme auparavant, les faisceaux sont mélangés à nouveau, sauf si l'un ou l'autre d'entre eux est arrêté par un « stop » qui intercepte le faisceau au milieu de son parcours. Sur la figure, nous indiquons par une flèche la direction dans laquelle la *grandeur* du champ croît – disons qu'elle pointe vers le pôle magnétique le plus aigu. Nous considérerons que la flèche représente *l'axe « vers le haut »* de chaque appareil. Elle est définie relativement à l'appareil et elle nous permettra d'indiquer des orientations relatives quand nous utiliserons plusieurs appareils. Nous supposerons aussi que la direction du champ magnétique dans chaque aimant est toujours la même par rapport à la flèche.

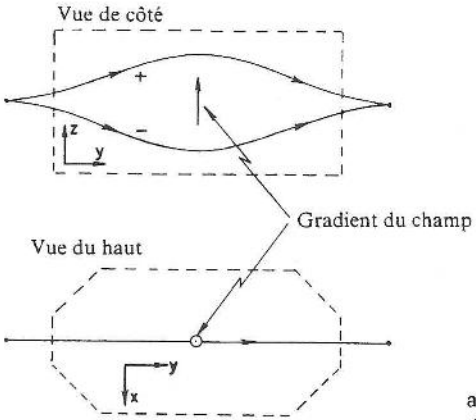


Fig. 6-1. Vues du haut et de côté d'un appareil de Stern-Gerlach « amélioré », avec des faisceaux de particules de spin un demi.

Nous dirons que les atomes qui vont dans le faisceau « supérieur » sont dans l'état (+) *par rapport à cet appareil* et que ceux du faisceau « inférieur » sont dans l'état (−). (Il n'y a pas d'état « zéro » pour des particules de spin un demi.)

Supposez maintenant que nous placions deux de nos appareils de Stern-Gerlach modifiés en série, comme sur la Fig. 6-2 (a). Le premier, que nous appellerons S peut être utilisé pour préparer un état pur $(+S)$ ou un état pur $(-S)$ en stoppant l'un ou l'autre des faisceaux. (Sur la figure, il prépare un état pur $[+S]$.) Pour chaque état, il y a une certaine amplitude pour qu'une particule sortant de S soit dans l'état $(+T)$ ou l'état $(-T)$ du deuxième appareil. Il y a en fait exactement quatre amplitudes: l'amplitude pour aller de $(+S)$ à $(+T)$, de $(+S)$ à $(-T)$, de $(-S)$ à $(+T)$ et de $(-S)$ à $(-T)$. Ces amplitudes sont précisément les quatre coefficients de la matrice R_{ji} de la transformation qui permet d'aller de la représentation S à la représentation T. Nous pouvons considérer que le premier appareil « prépare » un état particulier dans une représentation et que le deuxième appareil « l'analyse » sur les états de la seconde représentation. Le genre de questions auxquelles nous voudrions répondre est alors: si un atome a

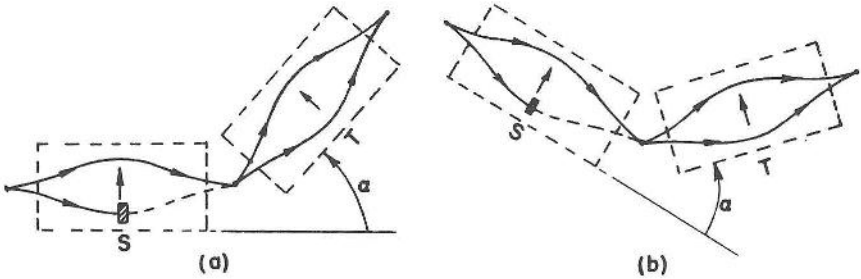


Fig. 6-2. Deux expériences équivalentes.

été préparé dans un état donné – disons l'état $(+S)$ – en stoppant l'un des faisceaux de l'appareil S, quelle est la probabilité pour qu'il passe à travers le deuxième appareil si celui-ci est préparé pour l'état $(-T)$. Le résultat dépendra bien entendu des angles entre les deux systèmes S et T.

Nous devrions expliquer comment il se fait que nous ayons quelque espoir de trouver les coefficients R_{ji} par déduction. Vous savez qu'il est presque impossible de croire que, si une particule a son spin aligné dans la direction $+z$, il y ait une chance de trouver la même particule avec son spin pointant dans la direction $+x$ ou dans n'importe quelle autre direction. En fait *c'est* presque impossible, mais pas tout à fait. C'est tellement proche d'être impossible qu'il n'y a *qu'une seule façon* de le faire, et c'est là la raison pour laquelle nous pouvons trouver ce qu'est cette façon unique.

Le premier genre d'argument que nous pouvons faire est le suivant. Supposons que nous ayons un dispositif comme celui de la Fig. 6-2 (a), dans lequel nous avons les deux appareils S et T, avec T tourné d'un angle a par rapport à S, et que nous laissions seulement le faisceau $(+)$ passer à travers S et le faisceau $(-)$ à travers T. Nous trouverions un certain nombre pour la probabilité que les particules sortant de S passent dans T. Supposons maintenant que nous fassions une autre mesure avec les appareils de la Fig. 6-2 (b). L'orientation *relative* de S et de T est la même, mais le système tout entier est disposé avec un angle différent dans l'espace. Nous allons *faire l'hypothèse* que ces deux expériences donnent le même nombre pour la probabilité pour qu'une particule dans un état pur par rapport à S aille dans quelque état particulier par rapport à T. En d'autres termes, nous supposons que le résultat d'une expérience est le même – que la *physique* est la même – quelle que soit l'orientation de l'appareil *tout entier* dans l'espace. (Vous me dites, « c'est évident. » Mais *c'est* une hypothèse, et elle n'est *juste* que si c'est réellement là ce qui se passe.) Cela veut dire que les coefficients R_{ji} dépendent seulement de l'orientation dans l'espace de S par rapport à T et non pas de la situation absolue de S et de T. Autrement dit R_{ji} dépend seulement de la *rotation* qui amène S en T, car de toute évidence, ce qui est identique dans les Fig. 6-2 (a) et 6-2 (b), c'est la rotation à trois dimensions qui transformerait l'orientation de l'appareil S en celle de T. Lorsque la matrice de transformation R_{ji} ne dépend que d'une rotation, comme c'est le cas ici, elle est appelée *matrice de rotation*.

Pour l'étape suivante, nous aurons besoin d'une information supplémentaire. Supposons que nous ajoutions un troisième appareil, que nous pouvons appeler U, derrière T et avec un angle arbitraire, comme sur la Fig. 6-3 (a). (Tout cela commence à avoir un air horrible, mais c'est là tout le charme

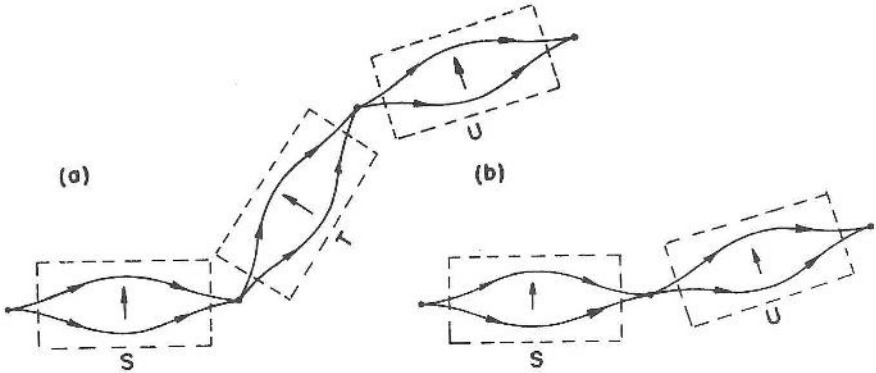


Fig. 6-3. Si T est « grand ouvert », (b) est équivalent à (a).

du raisonnement abstrait – vous pouvez faire les expériences les plus fantastiques juste en traçant quelques lignes!) Maintenant quelle est la transformation $S \rightarrow T \rightarrow U$? Ce que nous voulons réellement connaître, c'est l'amplitude pour aller d'un certain état, par rapport à S, à un autre état, par rapport à U, lorsque nous connaissons les transformations de S à T et de T à U. Nous parlons donc d'une expérience dans laquelle les deux canaux de T sont ouverts. Nous pouvons trouver la réponse en appliquant deux fois de suite l'Eq. (6.5). Pour passer de la représentation S à la représentation T, nous avons

$$C'_j = \sum_i R^{TS}_{ji} C_i, \tag{6.6}$$

où nous avons placé les indices TS sur R de façon à faire la distinction avec les coefficients R^{UT} que nous aurons pour aller de T à U.

En appelant C''_k les amplitudes pour être dans les états de base de la représentation U, nous pouvons les relier aux amplitudes dans T en utilisant une fois de plus l'Eq. (6.5); nous obtenons

$$C''_k = \sum_j R^{UT}_{kj} C'_j. \tag{6.7}$$

Maintenant nous pouvons combiner les Eq. (6.6) et (6.7) pour obtenir la transformation directe de S à U. En portant C'_j de l'Eq. (6.6) dans l'Eq. (6.7), nous avons

$$C''_k = \sum_j R^{UT}_{kj} \sum_i R^{TS}_{ji} C_i. \tag{6.8}$$

Ou encore, comme i n'apparaît pas dans R^{UT}_{kj}, nous pouvons mettre la sommation sur i en premier et écrire

$$C''_k = \sum_i \sum_j R^{UT}_{kj} R^{TS}_{ji} C_i. \tag{6.9}$$

Voilà la formule pour une double transformation.

Remarquez cependant que, tant que tous les faisceaux de T sont ouverts, l'état sortant de T est le même que celui qui y est entré. Nous pourrions tout aussi bien avoir

fait une transformation de la représentation S à la représentation U directement. Cela doit revenir à mettre l'appareil U directement après S, comme dans la Fig. 6-3 (b). Dans ce cas, nous écririons

$$C'_k = \sum_i R^{US}_{ki} C_i, \tag{6.10}$$

en employant les coefficients R^{US}_{ki} correspondant à cette transformation. Maintenant, il est clair que les Eq. (6.9) et (6.10) devraient donner les mêmes amplitudes C''_k, et ceci devrait être vrai quel que soit l'état de départ ϕ qui nous a donné les amplitudes C_i. Il faut donc que

$$R^{US}_{ki} = \sum_j R^{UT}_{kj} R^{TS}_{ji}. \tag{6.11}$$

Autrement dit, pour toute rotation $S \rightarrow U$ du système de base, considérée comme composée de deux rotations successives $S \rightarrow T \rightarrow U$, la matrice de rotation R^{US}_{ki} peut être obtenue à partir des matrices des deux rotations partielles par l'Eq. (6.11). Si vous le préférez, nous pouvons trouver l'Eq. (6.11) directement à partir de (6.1), car ce n'est qu'une notation différente pour $\langle kU|iS\rangle = \Sigma_j \langle kU|jT\rangle \langle jT|iS\rangle$.

Pour être complet, nous devons faire les remarques suivantes. Elles ne sont pas terriblement importantes, si bien que vous pouvez sauter à la section suivante si vous le voulez. Ce que nous avons dit n'est pas tout à fait exact. Nous ne pouvons pas vraiment dire que les Eq. (6.9) et (6.10) doivent donner *exactement* les mêmes amplitudes. Seule la *physique* doit être la même; toutes les amplitudes pourraient être différentes d'un même facteur de phase $e^{i\delta}$ sans que cela change en rien le résultat des calculs concernant le monde réel. Si bien qu'à la place de l'Eq. (6.11) tout ce que nous pouvons dire, en fait, est que

$$e^{i\delta} R^{US}_{ki} = \sum_j R^{UT}_{kj} R^{TS}_{ji}, \tag{6.12}$$

où δ est *une certaine* constante réelle. Ce que veut dire ce facteur supplémentaire $e^{i\delta}$, est bien entendu que les amplitudes que nous obtenons si nous utilisons la matrice R^{US} peuvent toutes différer d'une même phase des amplitudes que nous obtiendrions en utilisant les deux rotations R^{UT} et R^{TS}. Nous savons que cela n'a pas d'importance si toutes les amplitudes sont changées d'une même phase, si bien que, si nous le voulions, nous pourrions tout simplement ignorer ce facteur de phase. Il se trouve cependant, que si nous définissons toutes nos matrices de rotation d'une façon particulière, ce facteur de phase supplémentaire n'apparaît jamais – le δ de l'Eq. (6.12) est toujours zéro. Quoique ceci ne soit pas important pour le reste de nos arguments, nous pouvons en donner une preuve rapide en utilisant un théorème de mathématique sur les déterminants. (Si vous ne connaissez pas grand-chose sur les déterminants, ne vous souciez pas de cette preuve et sautez à la définition de l'Eq.[6.15].)

Tout d'abord, nous devons dire que l'Eq. (6.11) est la définition mathématique d'un « produit » de deux matrices. (C'est commode de pouvoir dire « R^{US} est le produit de R^{UT} par R^{TS} ».) Ensuite, il y a un théorème de mathématique – que vous pouvez facilement démontrer pour les matrices deux par deux que nous avons ici – qui dit que le déterminant d'un « produit » de deux matrices est le produit de leurs déterminants. En appliquant ce théorème à l'Eq. (6.12), nous obtenons

$$e^{i2\delta} \, (\mathrm{Det}\, R^{US}) = (\mathrm{Det}\, R^{UT}) \cdot (\mathrm{Det}\, R^{TS}). \tag{6.13}$$

(Nous laissons de côté les indices, car ils ne nous indiquent rien qui nous soit utile.) Oui, le 2δ est juste. Rappelez-vous que vous traitez des matrices deux par deux; chaque terme de la matrice

R_{ki}^{US} est multiplié par $e^{i\delta}$, si bien que chaque terme du déterminant – composé de *deux* facteurs – se trouve multiplié par $e^{i2\delta}$. Prenons maintenant la racine carrée de l'Eq. (6.13) et divisons par celle-ci l'Eq. (6.12); nous obtenons

$$\frac{R_{ki}^{US}}{\sqrt{\text{Det } R^{US}}} = \sum_j \frac{R_{kj}^{UT}}{\sqrt{\text{Det } R^{UT}}} \frac{R_{ji}^{TS}}{\sqrt{\text{Det } R^{TS}}}. \tag{6.14}$$

Les facteurs de phase supplémentaires disparaissent.

Il se trouve maintenant que si nous voulons que toutes nos amplitudes dans une représentation donnée soient normalisées (ce qui signifie, vous vous en souvenez, que $\Sigma_i \langle \phi | i \rangle \langle i | \phi \rangle = 1$), les matrices de rotation auront leurs déterminants égaux à de pures exponentielles comme e^{ia}. (Nous n'allons pas le prouver; vous verrez qu'il en sera toujours ainsi.) Nous pouvons donc, si nous le voulons, choisir de donner à toutes nos matrices de rotation R une même phase en prenant Det $R = 1$. On fait cela de la façon suivante. Supposons que nous trouvions une matrice de rotation par une certaine méthode. Nous prenons comme règle de la « convertir » sous une « forme standard » en définissant

$$R_{\text{standard}} = \frac{R}{\sqrt{\text{Det } R}}. \tag{6.15}$$

Nous pouvons le faire, car cela revient simplement à multiplier chaque terme de R par le même facteur de phase pour obtenir les phases que nous voulons. Dans ce qui suit, nous supposerons toujours que nos matrices ont été mises sous la « forme standard »; nous pourrons alors utiliser l'Eq. (6.11) sans avoir de facteurs de phase supplémentaires.

6-3 Rotations autour de l'axe z

Nous sommes maintenant prêts à trouver la matrice de transformation R_{ji} entre deux représentations. Avec notre règle de composition des rotations et notre hypothèse que l'espace n'a pas de direction préférée, nous avons les clés dont nous avons besoin pour trouver la matrice d'une rotation arbitraire. Il n'y a *qu'une* solution. Nous commençons avec la transformation qui correspond à une rotation autour de l'axe z. Supposons que nous ayons deux appareils S et T disposés en série et alignés, avec leurs axes parallèles et pointant hors du plan de la figure comme le montre la Fig. 6-4 (a). Nous choisissons notre « axe z » dans cette direction. Sans aucun doute, si le faisceau va « vers le haut » (vers $+z$) dans l'appareil S,

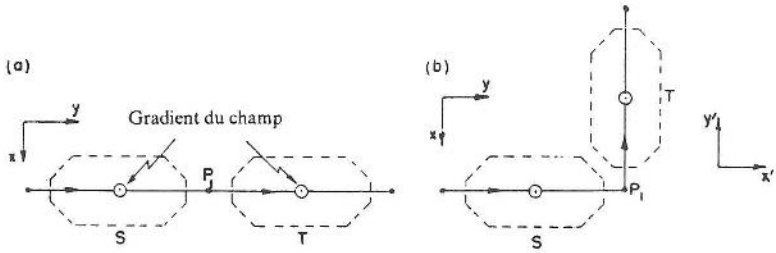


Fig. 6-4. Rotation de 90° autour de l'axe z.

il en fera de même dans l'appareil T. De même, s'il va vers le bas dans S, il ira vers le bas dans T. Supposons par contre que l'appareil T soit disposé à un autre angle, mais toujours avec son axe parallèle à celui de S comme sur la Fig. 6-4 (b). Intuitivement, nous dirions qu'un faisceau $(+)$ de S irait encore comme un faisceau $(+)$ de T parce que les champs et les gradients des champs sont encore dans les mêmes directions. Et cela serait tout à fait exact. Également, un faisceau $(-)$ dans S irait comme un faisceau $(-)$ dans T. Le même résultat serait valable pour toute orientation de T dans le plan xy de S. Qu'est-ce que cela nous apprend sur la relation entre $C'_+ = \langle +T|\psi\rangle$, $C'_- = \langle -T|\psi\rangle$ et $C_+ = \langle +S|\psi\rangle$, $C_- = \langle -S|\psi\rangle$? Vous pourriez conclure que toute rotation autour de l'axe z du « système de référence » choisi pour les états de base laisse les amplitudes « vers le haut » ou « vers le bas » comme auparavant. Nous pourrions écrire $C'_+ = C_+$ et $C'_- = C_-$ – mais ceci est *faux*. Tout ce que nous *pouvons* en conclure est que pour de telles rotations, les probabilités d'être dans le faisceau « en haut » sont les mêmes pour les appareils S et T. C'est-à-dire,

$$|C'_+| = |C_+| \qquad \text{et} \qquad |C'_-| = |C_-|.$$

Nous ne pouvons pas dire que les *phases* des amplitudes relatives à l'appareil T ne peuvent pas être différentes pour les deux orientations (a) et (b) de la Fig. 6-4.

Les deux appareils, dans (a) et (b) de la Fig. 6-4 sont en fait différents, comme nous pouvons le voir dans ce qui suit. Supposons que nous placions devant S un appareil produisant un état pur $(+x)$. (L'axe x pointant vers le bas de la figure.) Les particules seraient alors partagées par S en deux faisceaux $(+z)$ et $(-z)$, mais les deux faisceaux seraient recombinés pour donner à nouveau un état $(+x)$ en P_1 – à la sortie de S. La même chose se produit de nouveau dans T. Si nous faisons suivre T par un troisième appareil U, dont l'axe est dans la direction $(+x)$, toutes les particules iront dans le faisceau $(+)$ de U. Imaginez maintenant ce qui arriverait si T et U étaient basculés tous les deux ensemble, de 90° comme le montre la Fig. 6-5 (b). De nouveau, l'appareil T restitue tout ce qui est entré, si bien que les particules qui entrent dans U sont dans un état $(+x)$ par rapport à S. Mais maintenant U analyse l'état $(+y)$ par rapport à S, ce qui est donc différent. (Par symétrie nous pouvons nous attendre à ce que la moitié seulement des particules soient transmises.)

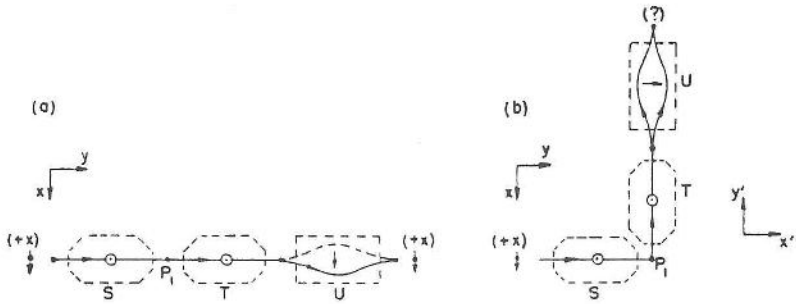


Fig. 6-5. Une particule dans un état $(+x)$ se comporte différemment en (a) et en (b).

Qu'y a-t-il donc de changé? Les appareils T et U sont encore dans la même disposition relative. La *physique* peut-elle être changée, simplement parce que T et U ont une orientation différente? Notre hypothèse initiale est que cela n'est pas vrai. Il faut donc que les *amplitudes* par rapport à T soient différentes dans les deux cas de la Fig. 6-5 – et par conséquent aussi de la Fig. 6-4. La particule doit avoir quelque moyen de savoir qu'elle a pris le virage en P_1. Comment pourrait-elle le faire? Eh bien, tout ce que nous avons dit, c'est que les *magnitudes* de C_1' et de C_2' sont les mêmes dans les deux cas, mais elles pourraient – et en fait elles *doivent* – avoir des *phases* différentes. Nous concluons que C_+' et C_+ doivent être reliées par

$$C_+' = e^{i\lambda}C_+,$$

et que C_-' et C_- doivent être reliées par

$$C_-' = e^{i\mu}C_-,$$

où λ et μ sont des nombres réels qui doivent être reliés de quelque façon à l'angle entre S et T.

La seule chose que nous pouvons dire sur λ et sur μ pour le moment est qu'ils ne doivent pas être égaux (sauf dans le cas spécial de la Fig. 6-5 (a), lorsque T a la même orientation que S). Nous avons vu qu'un changement de toutes les amplitudes par une même phase n'a pas de conséquence physique. Pour la même raison nous pouvons toujours ajouter une quantité arbitraire à λ et à μ sans que cela change quoi que ce soit. Nous sommes donc autorisés à *choisir* λ et μ égaux à plus et à moins le même nombre. Autrement dit, nous pouvons toujours prendre

$$\lambda' = \lambda - \frac{(\lambda + \mu)}{2}, \qquad \mu' = \mu - \frac{(\lambda + \mu)}{2}.$$

Alors

$$\lambda' = \frac{\lambda}{2} - \frac{\mu}{2} = -\mu'.$$

Nous adoptons donc la convention* que $\mu = -\lambda$. Par conséquent nous avons la règle générale que pour une rotation d'un certain angle autour de l'axe z de l'appareil de référence, la transformation est

$$C_+' = e^{+i\lambda}C_+, \qquad C_-' = e^{-i\lambda}C_-. \tag{6.16}$$

Les valeurs absolues sont les mêmes, seules les phases diffèrent. Ces facteurs de phase sont responsables des résultats différents des deux expériences de la Fig. 6-5.

Nous voudrions savoir maintenant quelle est la loi qui relie λ à l'angle entre S et T. Nous connaissons déjà la réponse dans un cas. Si l'angle est nul, λ est nul. Maintenant, nous allons *faire l'hypothèse* que le déphasage λ est une fonction continue de l'angle ϕ entre S et T (voir la Fig. 6-4) lorsque ϕ tend vers zéro – ce qui semble raisonnable. Autrement dit, si nous faisons tourner T d'un petit angle ε autour de S, λ est aussi une

* En prenant les choses d'un autre point de vue, nous sommes tout simplement en train de mettre la transformation sous la «forme standard» décrite dans la section 6-2, en utilisant l'Eq. (6.15).

petite quantité, disons $m\varepsilon$, où m est un certain nombre. Nous l'écrivons de cette façon parce que nous pouvons montrer que λ doit être proportionnel à ε. Supposons que nous placions un autre appareil T' derrière T, faisant un angle ε avec T, et, par conséquent, un angle 2ε avec S. Par rapport à T, nous avons alors

$$C'_+ = e^{i\lambda}C_+,$$

et par rapport à T', nous avons

$$C''_+ = e^{i\lambda}C'_+ = e^{i2\lambda}C_+.$$

Mais nous savons que nous devrions obtenir le même résultat si nous placions T' directement après S. Alors, lorsque l'angle est doublé, la phase est doublée. Nous pouvons évidemment généraliser cet argument et construire n'importe quelle rotation par une suite de rotations infinitésimales. Nous concluons que *quel que soit* ϕ, λ est proportionnel à cet angle. Par conséquent nous pouvons écrire $\lambda = m\phi$.

Le résultat général que nous obtenons, est alors que pour une rotation de T autour de l'axe z, d'un angle ϕ par rapport à S

$$C'_+ = e^{im\phi}C_+, \qquad C'_- = e^{-im\phi}C_-. \tag{6.17}$$

Pour l'angle ϕ, et pour toutes les rotations dont nous parlerons dans le futur, nous adopterons la convention standard qu'une rotation *positive* est une rotation à *droite* par rapport à la direction plus de l'axe de référence. Un ϕ positif indique la rotation d'une vis ayant son pas à droite, progressant dans la direction des z positifs.

Il nous faut maintenant trouver ce que vaut m. Tout d'abord, nous pouvons essayer l'argument suivant: supposons que T soit tourné de 360°; alors, clairement, il est revenu à 0° et nous devons avoir $C'_+ = C_+$ et $C'_- = C_-$, ou, ce qui revient au même, $e^{im2\pi} = 1$. Nous obtenons $m = 1$. *Cet argument est faux!* Pour le voir considérons T, tourné de 180°. Si m était égal à 1, nous aurions $C'_+ = e^{i\pi}C_+ = -C_+$ et $C'_- = e^{-i\pi}C_- = -C_-$. Mais ceci n'est autre que l'état *initial. Les deux* amplitudes sont seulement multipliées par -1 ce qui redonne le système physique original. (C'est encore un cas de changement par une même phase.) Cela signifie que si l'angle T et S, dans la Fig. 6-5 (b) est augmenté jusqu'à 180°, le système ne pourrait être distingué de la situation à zéro degré, et les particules iraient à nouveau dans l'état $(+)$ de l'appareil U. A 180°, cependant, l'état $(+)$ de l'appareil U est l'état $(-x)$ de l'appareil S original. Si bien qu'un état $(+x)$ deviendrait un état $(-x)$. Or nous n'avons rien fait pour *changer* l'état original; la réponse est donc fausse. Nous ne pouvons pas avoir $m = 1$.

Nous devons donc être dans la situation où une rotation de 360°, mais *pas d'un angle plus petit*, redonne le même état physique. Cela arrivera si $m = 1/2$. Alors, et seulement alors, le premier angle qui redonnera le même état *physique*, sera $\phi = 360°$*.

* On peut voir que $m = -1/2$ marcherait aussi. Mais on voit sur (6.17) qu'un changement de signe revient à redéfinir la notation pour une particule ayant son spin en haut.

Cela donne

$$\left.\begin{aligned} C'_+ &= -C_+ \\ C'_- &= -C_- \end{aligned}\right\} \text{ 360° autour de l'axe } z. \tag{6.18}$$

Cela paraît très curieux de dire que si vous tournez l'appareil de 360° vous obtenez de nouvelles amplitudes. En fait, elles ne sont pas vraiment nouvelles, car un changement de signe commun ne conduit pas à une physique différente. Si quelqu'un d'autre a décidé de changer tous les signes des amplitudes parce qu'il pensait avoir tourné de 360°, c'est parfait; il obtiendra quand même la même physique*. Notre réponse finale est donc que si nous connaissons les amplitudes C_+ et C_- par rapport à un système de référence S, pour une particule de spin un demi, et si nous utilisons un système de base rapporté T et obtenu à partir de S par une rotation de ϕ autour de l'axe z, les nouvelles amplitudes sont données en fonction des anciennes par

$$\left.\begin{aligned} C'_+ &= e^{i\phi/2}C_+ \\ C'_- &= e^{-i\phi/2}C_- \end{aligned}\right\} \phi \text{ autour de } z. \tag{6.19}$$

6-4 Rotations de 180° et de 90° autour de y

Ensuite, nous allons essayer de deviner les transformations pour une rotation de T par rapport à S de 180° autour d'un axe *perpendiculaire* à l'axe z – disons autour de l'axe y. (Nous avons défini les axes des coordonnées sur la Fig. 6-1.) Autrement dit, nous commençons avec deux appareils de Stern et Gerlach identiques, le second, T, étant tourné « la tête en bas » par rapport au premier S, comme dans la Fig. 6-6. Si maintenant nous considérons nos particules comme de petits dipôles magnétiques, une particule qui est dans l'état (+S) – si bien qu'elle prend le chemin « du haut » dans le premier appareil – prendra aussi le chemin « du haut » du second et sera donc dans l'état *moins* par rapport à T. (Dans l'appareil T retourné, les directions du gradient *et* du champ sont retournées ensemble**; la force sur une particule dont le moment magnétique est dans une direction donnée reste la même.) De toute façon, ce qui est « en haut » par rapport à S sera « en bas » par rapport à T. Pour les positions relatives de S et de T ci-dessus, nous savons donc que la transformation doit donner

$$|C'_+| = |C_-|, \qquad |C'_-| = |C_+|.$$

Comme auparavant, nous ne pouvons pas exclure des facteurs de phase supplémentaires; nous pourrions avoir (pour 180° autour de l'axe y)

$$C'_+ = e^{i\beta}C_- \qquad \text{et} \qquad C'_- = e^{i\gamma}C_+, \tag{6.20}$$

où β et γ restent à déterminer.

---

* Et aussi, si quelque chose a été transformé par une séquence de petites rotations dont le résultat est de le ramener à sa position originale, il nous est possible de nous rendre compte que ce quelque chose a été tourné de 360° – et non de 0° – si nous avons gardé trace de toute son histoire. (Chose remarquable, ceci n'est pas vrai pour une rotation de 720°.)

** N.d.T. La force ne dépend que du gradient, mais c'est le champ qui permet de repérer le haut et le bas de l'appareil T.

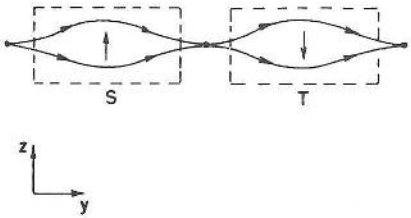


Fig. 6-6. Une rotation de 180° autour de l'axe y.

Que peut-on dire d'une rotation de 360° autour de l'axe y? Eh bien, nous savons déjà la réponse pour une rotation de 360° autour de l'axe z – l'amplitude pour être dans un état quelconque est changée de signe. Une rotation de 360° autour de n'importe quel axe nous ramène à la position originale. Il faut donc que *toute* rotation de 360° donne le même résultat qu'une rotation de 360° autour de l'axe z – toutes les amplitudes changent seulement de signe. Supposez maintenant que nous imaginions deux rotations successives de 180° autour de y – en utilisant l'Éq. (6.20) – nous devrions alors obtenir le résultat de l'Éq. (6.18). En d'autres termes,

$$C''_+ = e^{i\beta}C'_- = e^{i\beta}e^{i\gamma}C_+ = -C_+$$

et

$$C''_- = e^{i\gamma}C'_+ = e^{i\gamma}e^{i\beta}C_- = -C_-. \tag{6.21}$$

Ceci signifie que

$$e^{i\beta}e^{i\gamma} = -1 \qquad \text{ou} \qquad e^{i\gamma} = -e^{-i\beta}.$$

Ainsi, la transformation pour une rotation de 180° autour de l'axe y peut être écrite

$$C'_+ = e^{i\beta}C_-, \qquad C'_- = -e^{-i\beta}C_+. \tag{6.22}$$

Les arguments que nous venons de donner s'appliqueraient tout aussi bien pour une rotation de 180° autour de *n'importe quel* axe du plan xy, quoique des axes différents puissent, bien entendu, donner des nombres différents pour β. Mais c'est là la seule façon dont ils peuvent différer. Par ailleurs, il y a un certain degré d'arbitraire dans le choix du nombre β, mais une fois qu'il est fixé pour un axe de rotation dans le plan xy, il est déterminé pour tout autre axe. Conventionnellement, on choisit de prendre $\beta = 0$ pour une rotation de 180° autour de l'axe y.

Pour montrer que nous avons ce choix, supposez que nous imaginions que β ne soit pas égal à zéro pour une rotation autour de l'axe y; nous pouvons alors montrer qu'il y a un autre axe dans le plan xy pour lequel le facteur de phase *est* zéro. Cherchons le facteur de phase β_A pour un axe A faisant l'angle α avec l'axe y comme le montre la Fig. 6-7 (a). (Pour plus de clarté la figure est dessinée avec α égal à un nombre négatif, cela n'a aucune importance.) Maintenant, si nous prenons un appareil T qui est tout d'abord aligné avec l'appareil S et qui est ensuite tourné de 180° autour de l'axe A, ses axes que nous appellerons x'', y'' et z'', seront disposés comme sur la Fig. 6-7 (a). Les amplitudes par rapport à T seront alors

$$C''_+ = e^{i\beta_A}C_-, \qquad C''_- = -e^{-i\beta_A}C_+. \tag{6.23}$$

Nous pouvons maintenant essayer d'obtenir la même orientation par les deux rotations successives indiquées sur la figure en (b) et en (c). Tout d'abord, nous imaginons un appareil U

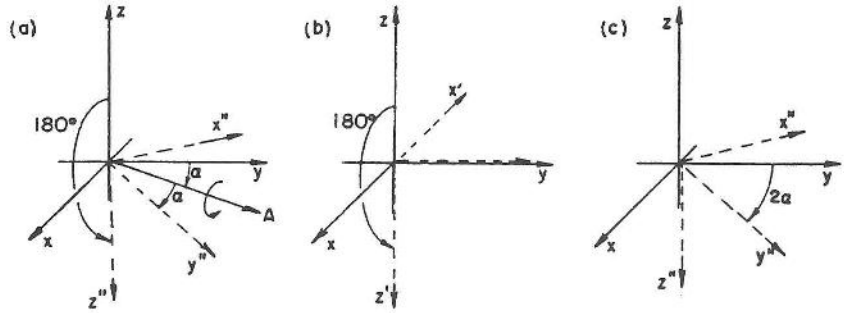


Fig. 6-7. Une rotation de 180° autour de l'axe A est équivalente à une rotation de 180° autour de l'axe y, suivie d'une rotation autour de z'.

qui est tourné, par rapport à S, de 180° autour de l'axe y. Les axes x', y' et z' de U seront comme le montre la Fig. 6-7 (b) et les amplitudes par rapport à U sont données par (6.22).

Remarquez maintenant que nous pouvons passer de U à T par une rotation autour de «l'axe z» de U, c'est-à-dire autour de z', comme le montre la Fig. 6-7 (c). Vous pouvez voir sur cette figure que l'angle nécessaire est égal à deux fois l'angle α, mais dans la direction opposée (par rapport à z'). En utilisant la transformation (6.19) avec $\phi = -2\alpha$, nous obtenons

$$C''_+ = e^{-i\alpha}C'_+, \qquad C''_- = e^{+i\alpha}C'_-. \tag{6.24}$$

En combinant les Eq. (6.24) et (6.22), nous obtenons

$$C''_+ = e^{i(\beta-\alpha)}C_-, \qquad C''_- = -e^{-i(\beta-\alpha)}C_+. \tag{6.25}$$

Bien entendu, ces amplitudes doivent être les mêmes que celles que nous avons obtenues dans (6.23). β_A doit donc être relié à α et β par

$$\beta_A = \beta - \alpha. \tag{6.26}$$

Cela signifie que si l'angle α entre l'axe A et l'axe y (de S) est égal à β, la transformation pour une rotation de 180° autour de A aura $\beta_A = 0$.

Maintenant, dès qu'il existe un *certain* axe perpendiculaire à l'axe z pour lequel nous avons $\beta = 0$, nous pouvons tout aussi bien prendre cet axe comme axe y. Ce n'est rien d'autre qu'une *convention*, et nous adoptons celle qui est d'usage général. Notre résultat: pour une rotation de 180° autour de l'axe y, nous avons

$$\left.\begin{aligned} C'_+ &= C_- \\ C'_- &= -C_+ \end{aligned}\right\} \text{180° autour de } y. \tag{6.27}$$

Puisque nous discutons l'axe y, cherchons ensuite quelle est la matrice de transformation pour une rotation de 90° autour de y. Nous pouvons la trouver car nous savons que deux

rotations successives de 90° autour du même axe doivent être égales à une rotation de 180°. Nous commençons en écrivant la transformation par rotation de 90° sous sa forme la plus générale:

$$C'_+ = aC_+ + bC_-, \qquad C'_- = cC_+ + dC_-. \tag{6.28}$$

Une deuxième rotation de 90° autour du même axe aurait les mêmes coefficients:

$$C''_+ = aC'_+ + bC'_-, \qquad C''_- = cC'_+ + dC'_-. \tag{6.29}$$

En combinant les Eq. (6.28) et (6.29), nous avons

$$\begin{aligned} C''_+ &= a(aC_+ + bC_-) + b(cC_+ + dC_-), \\ C''_- &= c(aC_+ + bC_-) + d(cC_+ + dC_-). \end{aligned} \tag{6.30}$$

Par ailleurs, d'après (6.27) nous savons que

$$C''_+ = C_-, \qquad C''_- = -C_+,$$

si bien que nous devons avoir

$$\begin{aligned} ab + bd &= 1, \\ a^2 + bc &= 0, \\ ac + cd &= -1, \\ bc + d^2 &= 0. \end{aligned} \tag{6.31}$$

Ces quatre équations sont suffisantes pour déterminer les quatre inconnues: a, b, c et d. Ce n'est pas difficile à faire. Regardez les deuxième et quatrième équations. Vous en déduisez que $a^2 = d^2$, ce qui signifie que $a = d$ ou bien $a = -d$. Mais $a = -d$ est à rejeter car, alors, la première équation serait fausse. Donc $d = a$. En utilisant cela, nous avons immédiatement $b = 1/2\,a$ et $c = -1/2a$. Nous avons maintenant tout en fonction de a. En exprimant la seconde équation, par exemple, en fonction de a, nous avons

$$a^2 - \frac{1}{4a^2} = 0 \qquad \text{or} \qquad a^4 = \frac{1}{4}.$$

Cette équation a quatre solutions différentes, mais deux d'entre elles seulement donnent la valeur standard du déterminant. Rien ne nous empêche de prendre $a = 1/\sqrt{2}$; alors*

$$\begin{aligned} a &= 1/\sqrt{2}, \qquad & b &= 1/\sqrt{2}, \\ c &= -1/\sqrt{2}, \qquad & d &= 1/\sqrt{2}. \end{aligned}$$

* L'autre solution change tous les signes de a, b, c et d et correspond à une rotation de $-270°$.

Autrement dit, pour deux appareils S et T, avec T tourné de 90° autour de l'axe y, la transformation est

$$\left.\begin{aligned} C'_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(C_+ + C_-) \\ C'_- &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-C_+ + C_-) \end{aligned}\right\} 90^\circ \text{ autour de } y. \tag{6.32}$$

Nous pouvons bien entendu résoudre ces équations en C_+ et C_- ce qui nous donne la transformation pour une rotation de *moins* 90° autour de y. En permutant les primes, nous pourrions conclure que

$$\left.\begin{aligned} C'_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(C_+ - C_-) \\ C'_- &= \frac{1}{\sqrt{2}}(C_+ + C_-) \end{aligned}\right\} -90^\circ \text{ autour de } y. \tag{6.33}$$

6-5 Rotations autour de x

Vous êtes peut-être en train de vous dire: « tout cela devient ridicule. Qu'est-ce qu'ils vont bien faire ensuite, 47° autour de y, puis 33° autour de x, et ainsi de suite à l'infini »? Non, nous avons presque fini. Avec seulement deux des transformations que nous avons – 90° autour de y, et un angle arbitraire autour de z (ce que nous avons fait en premier si vous vous en souvenez) – nous pouvons engendrer n'importe quelle rotation.

A titre d'illustration, supposez que nous voulions l'angle α autour de x. Nous savons comment traiter l'angle α autour de z, mais maintenant nous le voulons autour de x. Comment l'obtenir? Tout d'abord, nous tournons l'axe z jusque sur l'axe x – ce qui est une rotation de + 90° autour de y, comme le montre la Fig. 6-8. Ensuite, nous tournons d'un angle α autour de z'; puis nous tournons de – 90° autour de y''. Le résultat brut de ces trois rotations est le même que pour une rotation α autour de x. C'est là une propriété de l'espace.

(Il est difficile de saisir intuitivement ces faits sur les combinaisons de rotations et sur ce qu'elles produisent. Et c'est étrange puisque nous vivons dans trois dimensions, mais il nous est difficile de nous rendre compte de ce qui se passe si nous tournons dans un sens puis dans un autre. Peut-être, si nous étions des poissons ou des oiseaux et si nous avions un sens direct de ce qui se passe lorsque nous faisons des pirouettes dans l'espace, nous pourrions saisir plus facilement toutes ces choses.)

Quoi qu'il en soit, calculons la transformation pour une rotation de α autour de l'axe x en utilisant ce que nous savons. La première rotation de 90° autour de y change les amplitudes selon l'Eq. (6.32). En appelant x', y' et z' les axes après rotation, la rotation suivante, de α autour de z', nous amène au système x'', y'', z'' pour lequel

$$C''_+ = e^{i\alpha/2}C'_+, \qquad C''_- = e^{-i\alpha/2}C'_- .$$

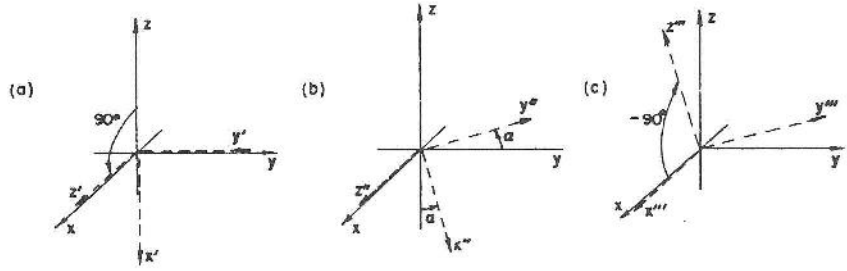


Fig. 6-8. Une rotation de α autour de l'axe x est équivalente à: (a) une rotation de $+90°$ autour de y, suivie de (b) une rotation de α autour de z', suivie de (c) une rotation de $-90°$ autour de y''.

La dernière rotation de $-90°$ autour de y'' nous conduit à x''', y''', z'''; d'après (6.33),

$$C'''_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(C''_+ - C''_-), \qquad C'''_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(C''_+ + C''_-).$$

En combinant ces deux dernières rotations, nous obtenons

$$C'''_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{+i\alpha/2}C'_+ - e^{-i\alpha/2}C'_-),$$

$$C'''_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{+i\alpha/2}C'_+ + e^{-i\alpha/2}C'_-).$$

En utilisant les Eq. (6.32) pour C'_+ et C'_-, nous obtenons la transformation complète:

$$C'''_+ = \tfrac{1}{2}\{e^{+i\alpha/2}(C_+ + C_-) - e^{-i\alpha/2}(-C_+ + C_-)\},$$
$$C'''_- = \tfrac{1}{2}\{e^{+i\alpha/2}(C_+ + C_-) + e^{-i\alpha/2}(-C_+ + C_-)\}.$$

Nous pouvons mettre ces formules sous une forme plus simple en nous rappelant que

$$e^{i\theta} + e^{-i\theta} = 2\cos\theta, \qquad \text{et} \qquad e^{i\theta} - e^{i\theta} = 2i\sin\theta.$$

Nous obtenons

$$\left.\begin{aligned} C'''_+ &= \left(\cos\frac{\alpha}{2}\right)C_+ + i\left(\sin\frac{\alpha}{2}\right)C_- \\ C'''_- &= i\left(\sin\frac{\alpha}{2}\right)C_+ + \left(\cos\frac{\alpha}{2}\right)C_- \end{aligned}\right\} \alpha \text{ autour de } x. \tag{6.34}$$

Voilà notre transformation pour une rotation d'un angle α *quelconque* autour de l'axe x. Elle est seulement un peu plus compliquée que les autres.

6-6 Rotations quelconques

Nous pouvons voir maintenant comment faire pour un angle *quelconque*. Remarquez tout d'abord que n'importe quelle orientation relative de deux systèmes de coordonnées peut être décrite en fonction de trois angles, comme le montre la Fig. 6-9. Si nous avons un système d'axes x', y' et z' orienté de façon quelconque par rapport à x, y et z, nous pouvons décrire la relation entre les deux systèmes au moyen des trois angles d'Euler α, β et γ qui définissent les trois rotations successives qui ramèneraient le système x, y, z sur le système x', y', z'. En partant de x, y, z, nous faisons tourner notre système d'un angle β autour de l'axe z ce qui amène l'axe x sur la ligne x_1. Nous faisons ensuite une rotation de α autour de cet axe provisoire pour amener z sur z'. Finalement, une rotation d'un angle γ autour du nouvel axe z (c'est-à-dire z') amènera l'axe x sur x' et l'axe y sur y'*. Nous connaissons les transformations pour chacune des trois rotations – elles sont données par (6.19) et (6.34). En les combinant dans l'ordre correct nous obtenons

$$\begin{aligned} C'_+ &= \cos\frac{\alpha}{2}\, e^{i(\beta+\gamma)/2} C_+ + i\sin\frac{\alpha}{2}\, e^{-i(\beta-\gamma)/2} C_-, \\ C'_- &= i\sin\frac{\alpha}{2}\, e^{i(\beta-\gamma)/2} C_+ + \cos\frac{\alpha}{2}\, e^{-i(\beta+\gamma)/2} C_-. \end{aligned} \tag{6.35}$$

Si bien qu'en partant simplement de quelques hypothèses sur les propriétés de l'espace, nous avons déduit les transformations des amplitudes pour n'importe quelle rotation. Cela signifie que si nous connaissons les amplitudes qu'a un état quelconque d'une particule de spin un demi pour aller dans chacun des deux faisceaux de l'appareil de Stern et Gerlach S, dont les axes sont x, y et z, nous pouvons calculer

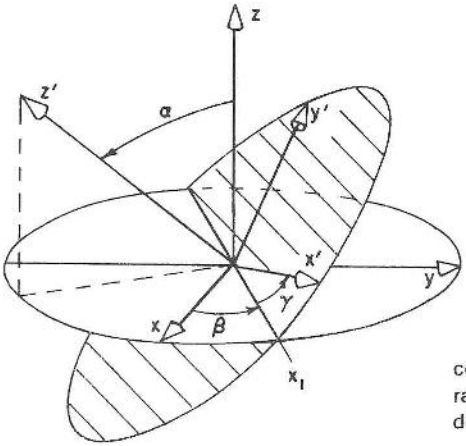


Fig. 6-9. L'orientation d'un système de coordonnées quelconque x', y', z' par rapport à un autre système x, y, z peut être définie par les angles d'Euler α, β, γ.

* Avec un peu de travail vous pouvez montrer que le système x, y, z peut aussi être amené sur le système x', y', z' par les trois rotations suivantes autour des axes *originaux:* (1) tournez d'un angle γ autour de l'axe original z; (2) tournez d'un angle α autour de l'axe original x; (3) tournez d'un angle β autour de l'axe original y.

la fraction qui irait dans l'un ou l'autre faisceau d'un appareil T, d'axes x', y' et z'. Autrement dit si nous avons un état ψ d'une particule de spin un demi, dont les amplitudes pour être « en haut » et « en bas » sont $C_+ = \langle + | \psi \rangle$ et $C_- = \langle - | \psi \rangle$, par rapport à l'axe z du système x, y, z, nous connaissons aussi les amplitudes C'_+ et C'_- pour être « en haut » et « en bas » par rapport à l'axe z' d'un autre système x', y', z'. Les quatre coefficients, dans l'Eq. (6.35) sont les termes de la matrice de transformation avec laquelle nous pouvons projeter les amplitudes d'une particule de spin un demi dans n'importe quel système de coordonnées.

Nous allons maintenant calculer quelques exemples pour vous montrer comment tout cela fonctionne. Considérons d'abord la question simple suivante. Nous plaçons un atome de spin un demi dans un appareil de Stern et Gerlach qui ne transmet que l'état $(+z)$. Quelle est l'amplitude pour qu'il soit dans l'état $(+x)$? L'axe $+x$ est le même que l'axe $+z'$ d'un système tourné de 90° autour de l'axe y. Il est donc plus simple, pour ce problème, d'utiliser l'Eq. (6.32) – quoique vous puissiez bien entendu utiliser les équations complètes (6.35). Comme $C_+ = 1$ et $C_- = 0$, nous obtenons $C'_+ = 1/\sqrt{2}$. Les probabilités étant les carrés des modules de ces amplitudes, il y a 50% de chances pour que la particule passe à travers un appareil qui sélectionne l'état $(+x)$. Si nous avions cherché l'amplitude pour l'état $(-x)$, nous aurions trouvé $-1/\sqrt{2}$, qui donne aussi une probabilité 1/2 – comme vous pouviez le prévoir d'après la symétrie de l'espace. Donc, si une particule est dans l'état $(+z)$, elle a autant de chances d'être en $(+x)$ ou en $(-x)$, mais avec des phases opposées.

Nous n'avons pas de préjugé contre y non plus. Une particule dans l'état $(+z)$ a 50% de chances d'être en $(+y)$ ou en $(-y)$. Cependant, pour ces états les amplitudes sont $1/\sqrt{2}$ et $-i/\sqrt{2}$ (en employant la formule pour une rotation de $-90°$ autour de x). Dans ce cas les deux amplitudes ont une différence de phase de 90°, au lieu de 180° dans le cas de $(+x)$ et $(-x)$. En fait, c'est de cette façon qu'apparaît la différence entre x et y.

Comme exemple final, supposons que nous sachions qu'une particule de spin un demi est dans un état tel qu'elle soit polarisée « en haut » le long d'un certain axe A défini par les angles θ et ϕ de la Fig. 6-10. Nous voulons connaître l'amplitude $\langle C_+ | \psi \rangle$ pour que la particule soit « en haut » le long de z et l'amplitude $\langle C_- | \psi \rangle$ pour qu'elle soit « en bas » le long de z. Nous pouvons trouver

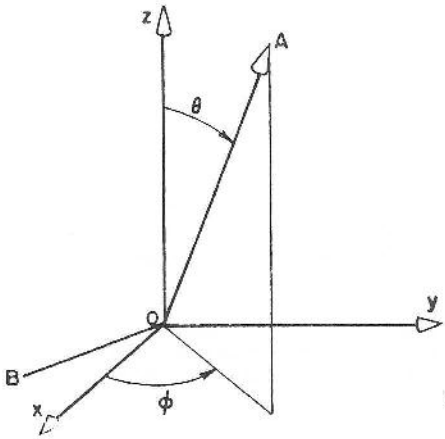


Fig. 6-10. Un axe A défini par les angles polaires θ et ϕ.

ces amplitudes en imaginant que A est l'axe z d'un système dont l'axe x est dans une direction arbitraire, disons dans le plan de A et de z. Nous pouvons alors amener le système de référence de A sur x, y, z par trois rotations. Tout d'abord, nous faisons une rotation de $-\pi/2$ autour de l'axe A, ce qui amène l'axe x sur la ligne B de la figure. Ensuite, nous tournons de θ autour de la ligne B (le nouvel axe x du système de référence A) pour amener A sur l'axe z. Finalement, nous tournons de l'angle $(\pi/2 - \phi)$ autour de x. En vous rappelant que nous avons un état $(+)$ par rapport à A, nous obtenons

$$C_+ = \cos\frac{\theta}{2}\, e^{-i\phi/2}, \qquad C_- = \sin\frac{\theta}{2}\, e^{+i\phi/2}. \tag{6.36}$$

Finalement, nous aimerions résumer les résultats de ce chapitre sous une forme qui sera utile pour la suite de notre travail. D'abord, nous vous rappelons que notre résultat principal, Eq. (6.35) peut être écrit dans une autre notation. Remarquez que les Eq. (6.35) ont exactement la même signification que les Eq. (6.4). Ce qui veut dire que les coefficients $C_+ = \langle + S|\psi\rangle$ et $C_- = \langle - S|\psi\rangle$ des Eq. (6.35) sont justes les amplitudes $\langle jT|iS\rangle$ de l'Eq. (6.4)-qui sont les amplitudes pour qu'une particule dans l'état i par rapport à S aille dans l'état j par rapport à T (quand l'orientation de T par rapport à S est donnée en fonction des angles α, β et γ). Nous les avons aussi appelées R_{ji}^{TS} dans l'Eq. (6.6). (Nous avons une pléthore de notations!) Par exemple, $R_{-+}^{TS} = \langle -T| + S\rangle$ est le coefficient de C_+ dans la formule pour C'_-, soit précisément $i \sin(\alpha/2)\, e^{i(\beta-\gamma)/2}$. Nous pouvons par conséquent faire un résumé de nos résultats sous forme d'un tableau comme le tableau 6-1.

Tableau 6-1

Les amplitudes $\langle jT \mid iS\rangle$ pour une rotation définie par les angles d'Euler α, β, γ de la Fig. 6-9

$R_{ji}(\alpha, \beta, \gamma)$

$\langle jT\|iS\rangle$	$+S$	$-S$
$+T$	$\cos\frac{\alpha}{2}\, e^{i(\beta+\gamma)/2}$	$i\sin\frac{\alpha}{2}\, e^{-i(\beta-\gamma)/2}$
$-T$	$i\sin\frac{\alpha}{2}\, e^{i(\beta-\gamma)/2}$	$\cos\frac{\alpha}{2}\, e^{-i(\beta+\gamma)/2}$

Il sera commode, à l'occasion, d'avoir ces amplitudes toutes calculées pour quelques cas particuliers simples. Soit $R_z(\phi)$ la rotation d'un angle ϕ autour de l'axe z. Nous pouvons désigner de la même façon la matrice de rotation correspondante (en omettant les indices i et j, qui seront supposés implicites). Dans le même esprit $R_x(\phi)$ et $R_y(\phi)$ indiqueront les rotations autour de l'axe x ou de l'axe y. Nous donnons dans le tableau 6-2 les matrices – les tables des amplitudes $\langle jT|iS\rangle$ – qui projettent les amplitudes du système de S dans le système de T, où T est obtenu à partir de S par la rotation indiquée.

Tableau 6-2

Les amplitudes $\langle jT \mid iS \rangle$ pour une rotation $R(\phi)$ d'un angle ϕ autour de l'axe z, de l'axe x, de l'axe y

$R_z(\phi)$

$\langle jT \mid iS \rangle$	$+S$	$-S$
$+T$	$e^{i\phi/2}$	0
$-T$	0	$e^{-i\phi/2}$

$R_x(\phi)$

$\langle jT \mid iS \rangle$	$+S$	$-S$
$+T$	$\cos \phi/2$	$i \sin \phi/2$
$-T$	$i \sin \phi/2$	$\cos \phi/2$

$R_y(\phi)$

$\langle jT \mid iS \rangle$	$+S$	$-S$
$+T$	$\cos \phi/2$	$\sin \phi/2$
$-T$	$-\sin \phi/2$	$\cos \phi/2$

7

La dépendance des amplitudes en fonction du temps

7-1 Atomes au repos; états stationnaires

7-2 Mouvement uniforme

7-3 Énergie potentielle; conservation de l'énergie

7-4 Forces; la limite classique

7-5 La «précession» d'une particule de spin un demi

Révision: chapitre 17, Vol. I, *Espace-temps*
chapitre 48, Vol. I, *Battements*

7-1 Atomes au repos; états stationnaires

Nous voudrions maintenant discuter un peu le comportement des amplitudes de probabilité en fonction du temps. Nous disons «un peu» parce que le comportement réel dans le temps implique nécessairement le comportement dans l'espace. On se trouve alors immédiatement entraîné dans la situation la plus compliquée qui soit, dès qu'on veut la décrire correctement et en détail. Nous retrouvons toujours cette difficulté: nous pouvons traiter quelque chose soit de façon logiquement rigoureuse mais tout à fait abstraite, soit de façon pas rigoureuse du tout mais qui nous donne quelque idée de la situation réelle, et en remettant à plus tard un traitement plus soigneux. En ce qui concerne la dépendance en énergie, nous prendrons la deuxième méthode. Nous ferons un grand nombre de pures affirmations. Nous n'essayerons pas d'être rigoureux – nous vous dirons juste les choses telles qu'on a trouvé qu'elles étaient, pour vous donner quelque idée du comportement des amplitudes en fonction du temps. Au cours de l'exposé, la description deviendra de plus en plus précise; ne vous énervez donc pas si nous avons l'air de sortir les choses d'un chapeau. Bien sûr, ce chapeau contient tout: l'expérience et l'imagination des gens. Mais comme cela nous prendrait trop de temps de suivre le développement historique, nous devons faire un plongeon quelque part. Nous pourrions plonger dans l'abstrait et en déduire tout – ce que vous ne comprendriez pas – ou bien, nous pourrions discuter un grand nombre d'expériences pour justifier chaque affirmation. Nous avons choisi de faire quelque chose qui soit entre les deux.

Un électron tout seul dans le vide peut, dans certaines circonstances, avoir une énergie bien définie. Par exemple, s'il est au repos (c'est-à-dire s'il n'a pas de mouvement de translation, pas d'impulsion ni d'énergie cinétique), il a son «énergie au repos». Un objet plus compliqué comme un atome peut aussi avoir une énergie définie quand il est arrêté, mais il peut aussi être excité et être dans l'un de ses niveaux d'énergie. (Nous décrirons plus tard

la machinerie qui est derrière tout cela.) Nous considérerons souvent un atome dans un état excité comme ayant une énergie définie, mais en réalité cela n'est qu'approximatif. Un atome ne reste pas excité éternellement car il peut se décharger de son énergie grâce à son interaction avec le champ électromagnétique. Il y a donc une certaine amplitude pour qu'un nouvel état soit créé – l'atome étant dans un état d'excitation plus bas et le champ électromagnétique dans un état supérieur. L'énergie totale du système est la même avant et après, mais l'énergie totale de l'*atome* est réduite. Si bien qu'il est inexact de dire qu'un atome excité a une énergie *bien définie;* mais c'est souvent commode et ce n'est pas trop faux.

[Incidemment, pourquoi cela se passe-t-il toujours dans le même sens? Pourquoi un atome rayonne-t-il de la lumière? La réponse a quelque chose à voir avec l'entropie. Lorsque l'énergie est dans le champ électromagnétique, elle peut y être de tant de façons différentes – elle a tellement de places où elle peut aller – que, si nous cherchons les conditions d'équilibre, nous trouvons que, dans la situation la plus probable, le champ est excité – c'est un photon – et l'atome est désexcité. Il faut au photon beaucoup de temps pour revenir à la même place et trouver qu'il peut cogner l'atome à nouveau. C'est tout à fait analogue au problème classique: pourquoi une charge accélérée rayonne-t-elle? Ce n'est pas parce qu'elle «veut» perdre de l'énergie, car, en fait, lorsqu'elle rayonne, l'énergie du monde est la même qu'avant. Radiation ou absorption vont toujours dans le sens de l'*entropie* croissante.]

Les noyaux peuvent aussi exister dans différents niveaux d'énergie, et, à l'approximation où l'on néglige tous les effets électromagnétiques, nous pouvons dire qu'un noyau dans un état excité y reste. Bien que nous sachions qu'il n'y reste pas pour toujours, il est souvent utile de commencer avec une approximation, quelque peu idéalisée et plus facile à résoudre. De plus, c'est aussi une approximation légitime dans certaines circonstances. (Quand nous avons pour la première fois introduit les lois classiques de la chute des corps, nous n'avons pas inclus la friction, et pourtant il n'y a presque aucun cas où il n'y ait une *certaine* friction.)

Il y a ensuite les «particules étranges», subnucléaires, et qui ont des masses variées. Mais les plus lourdes se désintègrent en donnant les plus légères, si bien qu'à nouveau il n'est pas correct de dire qu'elles ont une énergie définie avec précision. Ceci ne serait vrai que si elles vivaient éternellement. Si bien que lorsque nous faisons l'approximation qu'elles ont une énergie définie, nous oublions le fait qu'elles doivent exploser. Pour le moment, nous oublierons donc, intentionnellement de tels processus et nous apprendrons plus tard comment les prendre en compte.

Supposons que nous ayons un atome – ou un électron, ou n'importe quelle particule qui a au repos une énergie bien définie E_0. Ce que nous voulons dire par l'énergie E_0 est la masse de l'objet tout entier multipliée par c^2. Cette masse comprend toute énergie interne, si bien qu'un atome excité a une masse différente de la masse du même atome dans son état fondamental. (L'état *fondamental* est l'état de plus basse énergie.) Nous appellerons E_0 «l'énergie au repos».

Pour un atome *au repos*, l'amplitude quantique pour trouver l'atome en un certain endroit est la *même partout;* elle *ne* dépend *pas* de la position. Cela signifie, bien entendu, que la *probabilité de trouver* l'atome est partout la même. Mais cela veut dire plus. La *probabilité* pourrait être indépendante de la position, la *phase* de l'*amplitude*, elle, changeant de point en point. Mais, pour une particule au repos, l'amplitude complète est partout la même. Elle dépend cependant du *temps*. Pour une particule dans un état d'énergie défini E_0, l'amplitude pour trouver la particule en (x, y, z)

au temps t est

$$ae^{-i(E_0/\hbar)t}, \tag{7.1}$$

où a est une certaine constante. L'amplitude pour être en un point quelconque de l'espace est la même pour tous les points, mais elle dépend du temps suivant (7.1). Nous supposerons simplement que cette règle est vraie.

Bien entendu, nous pourrions aussi écrire (7.1) comme

$$ae^{-i\omega t}, \tag{7.2}$$

avec

$$\hbar\omega = E_0 = Mc^2,$$

où M est la masse au repos de l'état atomique ou de la particule. Il y a trois façons différentes de spécifier l'énergie: par la fréquence d'une amplitude, par l'énergie au sens classique ou par l'inertie. Elles sont toutes équivalentes; ce sont seulement des façons différentes de dire la même chose.

Vous pensez peut-être qu'il est étrange de penser d'une «particule» qu'elle a la même amplitude pour être trouvée partout dans l'espace. Après tout, nous imaginons d'habitude une particule comme un petit objet situé «quelque part». Mais n'oubliez pas le principe d'incertitude. Si une particule a une énergie définie, elle a aussi une impulsion définie. Si l'incertitude sur l'impulsion est zéro, la relation d'incertitude, $\Delta p \Delta x = \hbar$, nous dit que l'incertitude sur la position doit être infinie, et c'est exactement ce que nous disons quand nous disons qu'il y a la même amplitude pour trouver la particule en tout point de l'espace.

Si les différentes parties d'un atome sont dans des états différents avec différentes énergies totales, alors, la variation de l'amplitude dans le temps est différente. Si vous ne savez pas dans quel état se trouve l'atome, il y aura une certaine amplitude pour qu'il soit dans un état et une certaine amplitude pour qu'il soit dans un autre – et chacune de ces amplitudes aura une fréquence différente. Il y aura une interférence – comme dans un battement – entre ces différentes composantes, et elle pourra apparaître comme une probabilité variant dans le temps. Quelque chose «se passera» dans l'atome – même si celui-ci est «au repos», c'est-à-dire même si son centre de gravité ne se déplace pas. Par contre, si l'atome a une énergie bien définie, l'amplitude est donnée par (7.1) et le carré du module de cette amplitude ne dépend pas du temps. Vous voyez alors que si un objet a une énergie définie et si vous cherchez n'importe quelle *probabilité* le concernant, la réponse est indépendante du temps. Quoique les *amplitudes* dépendent du temps, si l'énergie est *définie*, elles changent comme l'exponentielle d'un nombre imaginaire pur et leur module ne change pas.

C'est pourquoi nous disons souvent qu'un atome dans un *état d'énergie définie*, est dans un état stationnaire. Quelles que soient les mesures que vous faites de ce qui est à l'intérieur, vous trouverez que rien ne change avec le temps (pour les probabilités). Pour que les probabilités changent dans le temps il faut avoir une interférence de deux amplitudes ayant des fréquences différentes et cela veut dire que nous ne pouvons pas savoir quelle est l'énergie. L'objet considéré aura une amplitude pour être dans un des états d'énergie et une autre amplitude pour être dans l'autre état d'énergie. C'est là la description quantique des choses dont le comportement dépend du temps.

Si nous avons des « conditions » telles qu'il y ait un mélange de deux états différents avec des énergies différentes, alors l'amplitude de chacun des deux états change avec le temps suivant l'Eq. (7.2), comme, par exemple

$$e^{-i(E_1/\hbar)t} \qquad \text{et} \qquad e^{-i(E_2/\hbar)t}. \tag{7.3}$$

Et si nous avons une certaine combinaison des deux, nous aurons une interférence. Mais remarquez que rien ne changerait si nous ajoutions une constante aux deux énergies. Si quelqu'un d'autre utilisait une échelle d'énergie différente, dans laquelle toutes les énergies seraient augmentées (ou diminuées) d'une quantité donnée – disons de A –, les amplitudes des deux états seraient alors, du point de vue de ce quelqu'un

$$e^{-i(E_1+A)t/\hbar} \qquad e^{-i(E_2+A)t/\hbar}. \tag{7.4}$$

Toutes ces amplitudes seraient multipliées par le même facteur $e^{-i(A/\hbar)t}$, et toutes les combinaisons linéaires, ou les interférences, auraient le même facteur. Lorsque nous prenons le carré du module pour trouver les probabilités, tous les résultats sont identiques. Le choix d'une origine pour notre échelle d'énergie ne change rien; nous pouvons mesurer l'énergie à partir de n'importe quel zéro. Des considérations relativistes montrent qu'il est plus élégant de mesurer les énergies de telle façon que la masse au repos y soit comprise, mais, pour beaucoup de discussions non relativistes, il est souvent agréable de soustraire une certaine quantité standard de toutes les énergies considérées. Par exemple, dans le cas d'un atome, il est commode, d'habitude, de soustraire l'énergie $M_s c^2$ où M_s est la masse de l'ensemble des morceaux – le noyau et les électrons – lorsqu'ils sont *séparés*, ce qui, bien entendu, est différent de la masse de l'atome. Pour d'autres problèmes il peut être utile de soustraire de toutes les énergies la quantité $M_g c^2$ où M_g est la masse de l'atome tout entier *dans son état fondamental;* l'énergie qui apparaît alors est juste l'énergie d'excitation de l'atome. Par conséquent, nous déplacerons parfois notre zéro d'énergie d'une constante très grande, mais cela ne changera rien à condition que nous déplacions d'une même constante toutes les énergies apparaissant dans un calcul donné. Voilà pour ce qui concerne une particule au repos.

7-2 Mouvement uniforme

Si nous admettons que la théorie de la relativité est juste, une particule au repos dans un système d'inertie peut être en mouvement uniforme dans un autre système d'inertie. Dans le système de la particule au repos, l'amplitude de probabilité est la même pour tous les x, y et z, mais elle change avec t. La *grandeur* de l'amplitude est la même pour tout t, mais la *phase* dépend de t. Nous pouvons nous faire une image du comportement de l'amplitude en traçant les lignes d'égales phases disons les lignes de phase zéro – en fonction de x et de t. Pour une particule au repos, ces lignes d'égale phase sont parallèles à l'axe x et sont également espacées le long de la coordonnée t, comme le montrent les lignes en pointillé de la Fig. 7-1.

Dans un autre système de coordonnées – x', y', z', t' – en mouvement par rapport à la particule, disons dans la direction x, les coordonnées x' et t' de tout point de l'espace sont reliées à x et à t par une transformation de Lorentz. Cette transformation peut être représentée graphiquement en traçant les axes x' et t' comme on l'a fait sur la Fig. 7-1. (Voir

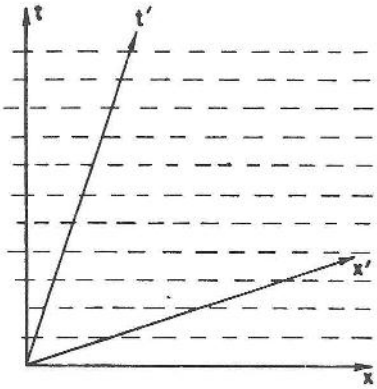


Fig. 7-1. Transformation relativiste de l'amplitude d'une particule au repos dans le système $x-t$.

chapitre 17, Vol. I, Fig. 17-2.) Vous pouvez voir que dans le système $x'-t'$, les points d'égale phase* ont un espacement différent le long de l'axe t', si bien que la fréquence de la variation dans le temps est différente. Il y a aussi une variation de la phase avec x' si bien que l'amplitude de probabilité doit être une fonction de x'.

Dans une transformation de Lorentz de vélocité v, dans la direction des x négatifs par exemple, le temps t est relié au temps t' par

$$t = \frac{t' - x'v/c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}},$$

si bien que notre amplitude varie maintenant comme

$$e^{-(i/\hbar)E_0 t} = e^{-(i/\hbar)(E_0 t'/\sqrt{1-v^2/c^2} - E_0 v x'/c^2\sqrt{1-v^2/c^2})}$$

Dans le système « prime » elle varie dans l'espace aussi bien que dans le temps. Si nous écrivons l'amplitude comme

$$e^{-(i/\hbar)(E'_p t' - p' x')},$$

nous voyons que $E'_p = E_0/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ est l'énergie calculée classiquement pour une particule d'énergie au repos E_0 voyageant avec la vélocité v, et $p' = E'_p v/c^2$ est l'impulsion correspondante.

Vous savez que $x_\mu = (t, x, y, z,)$ et $p_\mu = (E, p_x, p_y, p_z)$ sont des quadrivecteurs, et que $p_\mu x_\mu = Et - \mathbf{p}\cdot\mathbf{x}$ est un scalaire invariant. Dans le système de la particule au repos, $p_\mu x_\mu$ est exactement Et; donc, si nous passons dans un autre système, Et sera remplacé par

$$E't' - \boldsymbol{p}' \cdot \boldsymbol{x}'.$$

* Nous supposons que la phase doit avoir la même valeur pour des points correspondants des deux systèmes. C'est là un point subtil, puisque la phase d'une amplitude quantique, est pour une grande part arbitraire. Une justification complète de cette hypothèse demande une discussion plus détaillée, qui tienne compte des interférences de deux ou d'un plus grand nombre d'amplitudes.

L'amplitude de probabilité d'une particule d'impulsion **p** sera alors proportionnelle à

$$e^{-(i/\hbar)(E_p t - \mathbf{p}\cdot\mathbf{x})}, \tag{7.5}$$

où E_p est l'énergie d'une particule d'impulsion p, c'est-à-dire,

$$E_p = \sqrt{(pc)^2 + E_0^2}, \tag{7.6}$$

où, comme auparavant, E_0 est l'énergie au repos. Pour des problèmes non relativistes, nous pouvons écrire

$$E_p = M_s c^2 + W_p, \tag{7.7}$$

où W_p est l'énergie que l'atome a, en plus de l'énergie au repos $M_s c$ de ses constituants. En général, W_p inclut à la fois l'énergie cinétique de l'atome et son énergie de liaison ou son énergie d'excitation, que nous pouvons appeler « l'énergie interne ». Nous écririons alors

$$W_p = W_{\text{int}} + \frac{p^2}{2M}, \tag{7.8}$$

et l'amplitude serait

$$e^{-(i/\hbar)(W_p t - \mathbf{p}\cdot\mathbf{x})}. \tag{7.9}$$

Comme nous ferons en général des calculs non relativistes, nous utiliserons cette expression pour les amplitudes de probabilité.

Remarquez que notre transformation relativiste nous a donné la variation de l'amplitude d'un atome qui se déplace dans l'espace, sans aucune hypothèse supplémentaire. Le nombre d'ondes, pour la variation dans l'espace est, d'après (7.9),

$$k = \frac{p}{\hbar}; \tag{7.10}$$

si bien que la longueur d'onde est

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p}. \tag{7.11}$$

C'est la même longueur d'onde que nous avons employée auparavant pour des particules d'impulsion p. Cette formule fut tout d'abord obtenue par de Broglie, exactement de cette façon. Pour une particule en mouvement, la *fréquence* des variations d'amplitude est encore donnée par

$$\hbar\omega = W_p. \tag{7.12}$$

Le carré du module de (7.9) est exactement 1, et par conséquent, pour une particule en mouvement, ayant une *énergie bien définie*, la probabilité de la trouver est la même partout et ne change pas avec le temps. (Il est important de remarquer que l'amplitude est une onde *complexe*. Si nous utilisions une onde sinusoïdale réelle, son carré changerait de point en point, ce qui ne peut être correct.)

Nous savons, bien entendu qu'il y a des situations où les particules vont d'une place à une autre si bien que leur probabilité dépend de la position et change avec le temps.

Comment décrivons-nous de telles situations? Nous pouvons le faire en considérant des amplitudes qui sont des superpositions de deux amplitudes (ou plus), chacune correspondant à un état d'énergie définie. Nous avons déjà discuté cette situation au chapitre 48 du Vol. I – et même pour des amplitudes de probabilité! Nous avons trouvé que la somme de deux amplitudes ayant des nombres d'onde k (c'est-à-dire des impulsions) et des fréquences ω (c'est-à-dire des énergies) différentes donnent des bosses d'interférence, ou des battements, si bien que le carré de l'amplitude varie dans l'espace et dans le temps. Nous avons trouvé que ces battements se déplaçaient avec une « vitesse de groupe » donnée par

$$v_g = \frac{\Delta\omega}{\Delta k},$$

où Δk et $\Delta\omega$ sont les différences entre les nombres d'ondes et les fréquences des deux ondes. Pour des ondes plus compliquées – constituées de la somme de plusieurs amplitudes, toutes proches d'une même fréquence – la vitesse de groupe est

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}. \tag{7.13}$$

En prenant $\omega = E_p/\hbar$ et $k = p/\hbar$, nous voyons que

$$v_g = \frac{dE_p}{dp}. \tag{7.14}$$

En utilisant l'Eq. (7.6), nous avons

$$\frac{dE_p}{dp} = c^2\,\frac{p}{E_p}. \tag{7.15}$$

Mais $E_p = Mc^2$, si bien que

$$\frac{dE_p}{dp} = \frac{p}{M}, \tag{7.16}$$

ce qui est précisément la vitesse classique. De même, si nous utilisons l'expression non relativiste, nous avons

$$\omega = \frac{W_p}{\hbar} \qquad \text{et} \qquad k = \frac{p}{\hbar},$$

et

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{dW}{dp} = \frac{d}{dp}\left(\frac{p^2}{2M}\right) = \frac{p}{M}, \tag{7.17}$$

qui est à nouveau la vitesse classique.

Notre résultat est alors le suivant: si nous avons plusieurs amplitudes pour des états purs d'énergie ayant presque la même énergie, leur interférence donne des « bosses » dans la probabilité et celles-ci se déplacent dans l'espace avec la vitesse d'une particule classique ayant cette énergie. Nous devons remarquer, cependant, que lorsque nous disons que nous pouvons ajouter deux amplitudes ayant des nombres d'ondes différents, pour obtenir un battement correspondant à une particule en mouvement, nous avons introduit quelque chose de nouveau – quelque chose que

nous ne pouvons pas déduire de la théorie de la relativité. Nous avons décrit ce qu'était l'amplitude d'une particule à l'arrêt et nous avons déduit ensuite ce qu'elle deviendrait si la particule était en mouvement. Mais nous ne *pouvons pas* déduire de ces arguments ce qui se passerait s'il y avait *deux* ondes se déplaçant avec des vitesses différentes. Si nous arrêtons l'une, nous ne pouvons pas arrêter l'autre. Nous avons donc ajouté tacitement l'hypothèse *supplémentaire* que non seulement (7.9) est une solution possible, mais encore qu'il peut y avoir de telles solutions avec différentes valeurs de p pour ce même système, et que les différents termes interfèrent.

7-3 Énergie potentielle; conservation de l'énergie

Nous voudrions discuter maintenant ce qui se passe lorsque l'énergie de la particule peut changer. Nous commençons en imaginant une particule qui se déplace dans un champ de forces décrit par un potentiel. Nous discutons tout d'abord l'effet d'un potentiel constant. Supposons que nous ayons une grande boîte en métal – que nous avons chargée à un potentiel électrostatique ϕ comme sur la Fig. 7-2. S'il y a des objets chargés à l'intérieur de la boîte, leur énergie potentielle est $q\phi$, ce que nous appellerons V, et elle est absolument indépendante de la position. La physique ne peut donc pas changer à l'intérieur, car un potentiel constant n'introduit aucune différence en ce qui concerne ce qui se passe à l'intérieur de la boîte. Nous n'avons maintenant aucun moyen de déduire la réponse, si bien que nous devrons la deviner. La façon de deviner qui marche est plus ou moins ce que vous attendiez: pour l'énergie, nous devons employer la somme de l'énergie potentielle V et de l'énergie E_p – qui est elle-même la somme des énergies internes et cinétiques. L'amplitude est proportionnelle à

$$e^{-(i/\hbar)[(E_p+V)t-\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}]}. \tag{7.18}$$

Le *principe général* est que le coefficient de t, que nous pouvons appeler ω, est toujours donné par l'*énergie totale* du système: énergie interne (ou « masse »), plus énergie cinétique, plus énergie potentielle:

$$\hbar\omega = E_p + V. \tag{7.19}$$

Ou, dans les situations non relativistes,

$$\hbar\omega = W_{\text{int}} + \frac{p^2}{2M} + V. \tag{7.20}$$

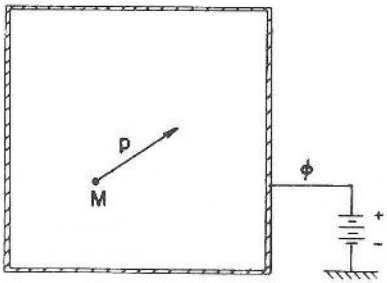


Fig. 7-2. Une particule de masse M et d'impulsion p dans une région à potentiel constant.

Que peut-on dire maintenant des phénomènes physiques à l'intérieur de la boîte? Qu'obtiendrons-nous s'il y a différents états d'énergie? L'amplitude de chaque état a le même facteur supplémentaire

$$e^{-(i/\hbar)Vt}$$

par rapport à ce qu'elle serait pour $V = 0$. C'est exactement comme un changement du zéro de l'échelle d'énergie. Cela produit un même changement de phase pour toutes les amplitudes, mais, comme nous l'avons vu auparavant, cela ne change aucune des probabilités. Tous les phénomènes physiques sont les mêmes. (Nous avons supposé que nous parlions de différents états d'un même objet chargé, si bien que $q\phi$ est le même pour tous les états. Si un objet pouvait modifier sa charge en passant d'un état dans un autre nous obtiendrions un résultat tout à fait différent; la conservation de la charge évite cela.)

Jusqu'ici, notre hypothèse est en accord avec ce que nous attendions d'un changement du niveau de référence pour l'énergie. Mais, si elle est vraiment exacte elle devrait également être vraie pour une énergie potentielle qui n'est pas une simple constante. En général, V peut changer de façon arbitraire, à la fois dans le temps et dans l'espace, et le résultat complet pour l'amplitude doit être exprimé par une équation différentielle. Nous n'avons pas l'intention de nous occuper du cas général dès maintenant, et nous voulons seulement avoir quelqu'idée de la façon dont les choses se passent, si bien que nous ne considérerons qu'un potentiel constant dans le temps et variant lentement dans l'espace. Nous pourrons alors faire la comparaison entre les idées classiques et quantiques.

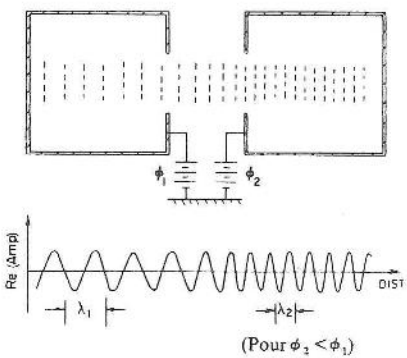


Fig. 7-3. L'amplitude d'une particule en transit d'un potentiel à un autre.

Supposez que nous considérions la situation de la Fig. 7-3, où l'on a deux boîtes maintenues à des potentiels constants ϕ_1 et ϕ_2, et une région intermédiaire où nous supposerons que le potentiel varie doucement d'une boîte à l'autre. Nous imaginons qu'une certaine particule a une amplitude pour être trouvée dans l'une de ces régions. Nous supposons aussi que l'impulsion est suffisamment grande pour que le potentiel soit presque constant dans n'importe quelle petite région contenant plusieurs longueurs d'onde. On peut alors penser que l'amplitude doit avoir la forme (7.18) dans toute région de l'espace, avec le V correspondant à cette région.

Considérons le cas spécial dans lequel $\phi_1 = 0$, si bien que l'énergie potentielle est zéro à gauche, et où de plus $q\phi_2$ est négatif, si bien que, classiquement, la particule aurait

plus d'énergie dans la deuxième boîte. Classiquement, elle irait plus vite dans la deuxième boîte – elle aurait plus d'énergie et, par conséquent plus d'impulsion. Voyons maintenant comment tout cela peut sortir de la mécanique quantique.

Avec notre hypothèse, l'amplitude dans la première boîte serait proportionnelle à

$$e^{-(i/\hbar)[(W_{\text{int}}+p_1^2/2M+V_1)t-\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{x}]}, \tag{7.21}$$

et l'amplitude dans la seconde boîte serait proportionnelle à

$$e^{-(i/\hbar)[(W_{\text{int}}+p_2^2/2M+V_2)t-\mathbf{p}_2\cdot\mathbf{x}]}. \tag{7.22}$$

(Nous admettons que l'énergie interne ne change pas et reste la même dans les deux régions.) La question est alors: comment les deux amplitudes se raccordent-elles dans la région entre les deux boîtes?

Nous allons supposer que les potentiels sont tous constants dans le temps – si bien que rien ne change dans les conditions du problème. Nous supposerons alors que les variations de l'amplitude (c'est-à-dire de la phase) ont la même *fréquence* partout – car, pour ainsi dire, il n'y a rien dans le « milieu » qui change avec le temps. Si rien ne change dans l'espace, nous pouvons considérer que l'onde d'une région « engendre » des ondes secondaires dans tout l'espace, oscillant toutes à la même fréquence, exactement comme des ondes lumineuses passant à travers des objets au repos sans changer de fréquence. Si les fréquences de (7.21) et (7.22) sont les mêmes, il faut que nous ayons

$$W_{\text{int}} + \frac{p_1^2}{2M} + V_1 = W_{\text{int}} + \frac{p_2^2}{2M} + V_2. \tag{7.23}$$

Les deux membres de cette équation ne sont rien d'autre que des énergies totales classiques, si bien que l'Eq. (7.23) est un énoncé de la conservation de l'énergie. En d'autres termes, l'énoncé classique de la conservation de l'énergie est équivalent à l'énoncé quantique, selon lequel la fréquence d'une particule est partout la même si les conditions ne changent pas avec le temps. Tout cela est en accord avec l'idée que $\hbar\omega = E$.

Dans le cas particulier où $V_1 = 0$ et V_2 est négatif, l'Eq. (7.23) montre que p_2 est plus grand que p_1, et par conséquent que la longueur d'onde des ondes est plus petite dans la région 2. Les surfaces d'égale phase sont indiquées par les lignes en tirets de la Fig. 7-3. Nous avons aussi fait un dessin de la partie réelle de l'amplitude qui montre à nouveau comment la longueur d'onde décroît en passant de la région 1 à la région 2. La vitesse de groupe des ondes, qui est p/M, augmente également de la façon prévue d'après la conservation classique de l'énergie, puisque celle-ci n'est rien d'autre que l'Eq. (7.23).

Il y a un cas particulier intéressant où V_2 devient si grand que $V_2 - V_1$ devient plus grand que $p_1^2/2M$. Alors p_2^2, qui est donné par

$$p_2^2 = 2M\left[\frac{p_1^2}{2M} - V_2 + V_1\right], \tag{7.24}$$

est *négatif*. Cela veut dire que p_2 est un nombre imaginaire, disons ip'. Classiquement, nous dirions que la particule n'entre jamais dans la région 2 – elle n'a pas assez d'énergie

pour escalader la barrière de potentiel. Cependant, quantiquement, l'amplitude est encore donnée par l'Eq. (7.22); sa variation dans l'espace est encore comme

$$e^{(i/\hbar)p_2 \cdot x}.$$

Mais, si p_2 est imaginaire, la variation dans l'espace devient celle d'une exponentielle réelle. Admettons que la particule va initialement dans la direction $+x$; l'amplitude varie alors comme

$$e^{-p'x/\hbar}. \tag{7.25}$$

L'amplitude décroît rapidement avec les x croissants

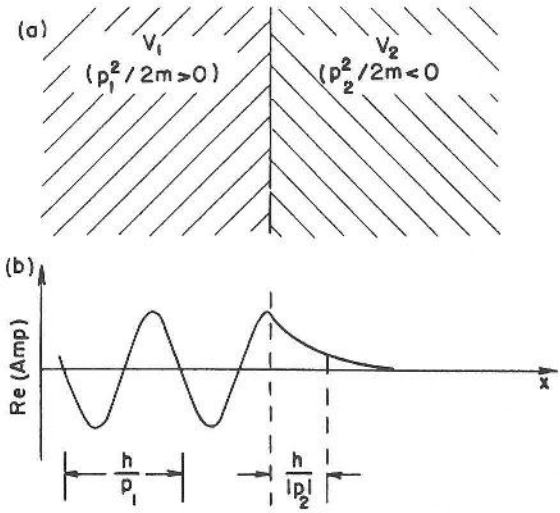


Fig. 7-4. L'amplitude d'une particule à proximité d'un fort potentiel répulsif.

Imaginez que les deux régions avec des potentiels différents soient très proches l'une de l'autre, si bien que l'énergie potentielle change brusquement de V_1 à V_2 comme le montre la Fig. 7-4(a). Si nous dessinons la partie réelle de l'amplitude de probabilité, nous obtenons la dépendance indiquée sur la partie (b) de la figure. L'onde de la première région correspond à une particule essayant d'aller dans la seconde région, mais là, l'amplitude décroît très vite. Il y a une certaine chance pour qu'elle soit observée dans la seconde région – là où elle ne pourrait jamais aller classiquement – mais l'amplitude est très petite sauf au voisinage de la frontière. La situation est très semblable à ce que nous avons trouvé pour la réflexion interne de la lumière. Normalement la lumière ne sort pas, mais nous pouvons l'observer si nous plaçons quelque chose à moins d'une ou deux longueurs d'onde de la surface.

Rappelez-vous que si nous placions une seconde surface près de celle où la lumière se réfléchissait complètement, nous pourrions obtenir un peu de lumière transmise

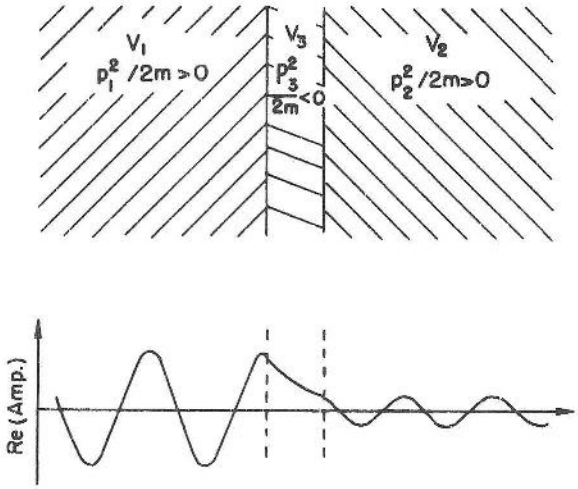


Fig. 7-5. La pénétration de l'amplitude à travers une barrière de potentiel.

dans le deuxième milieu. Il se passe quelque chose de semblable pour les particules en mécanique quantique. S'il y a, dans une petite région, un potentiel V, assez grand pour que l'énergie cinétique classique soit négative, une particule classique ne peut jamais passer au travers. Mais, quantiquement, l'amplitude, qui décroît exponentiellement, peut passer à travers cette région et donner une petite probabilité pour que la particule soit trouvée de l'autre côté, là où l'énergie cinétique est à nouveau positive. La situation est illustrée sur la Fig. 7-5. Cet effet est appelé « pénétration d'une barrière de potentiel ».

La pénétration d'une barrière par une amplitude quantique donne l'explication – ou la description – de la désintégration α du noyau d'uranium. L'énergie potentielle d'une particule α, comme fonction de la distance au centre est indiquée sur la Fig. 7-6(a). Si on essayait de tirer une particule α d'énergie E *dans* le noyau, elle subirait une répulsion électrostatique de la part de la charge nucléaire z et,

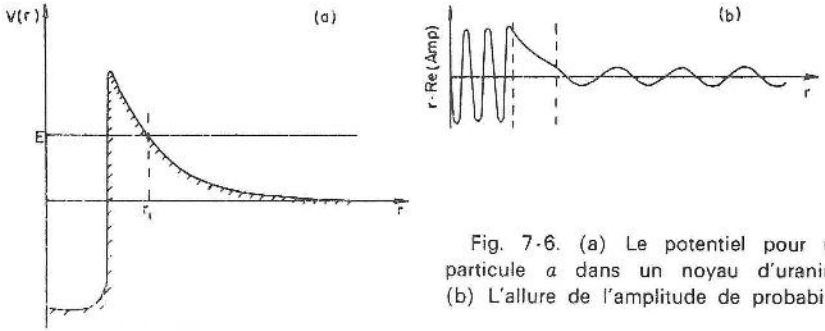


Fig. 7-6. (a) Le potentiel pour une particule α dans un noyau d'uranium. (b) L'allure de l'amplitude de probabilité.

classiquement, elle ne viendrait pas à une distance du noyau plus petite que r_1, là où son énergie totale est égale à l'énergie potentielle V. Pourtant, plus près, l'énergie potentielle est beaucoup plus basse à cause de la forte attraction due aux forces nucléaires à courte portée. Comment se fait-il alors que, dans une désintégration radioactive, nous trouvions des particules α qui sont parties de l'intérieur du noyau et en sortent avec l'énergie E? C'est parce qu'elles partent de l'intérieur du noyau avec l'énergie E et « s'infiltrent », à travers la barrière de potentiel. L'amplitude de probabilité est à peu près comme on l'a esquissée dans la partie (b) de la Fig. 7-6, quoique la décroissance exponentielle soit en fait beaucoup plus rapide que celle qui est indiquée. Il est en fait tout à fait remarquable que la vie moyenne d'une particule α dans le noyau d'uranium soit aussi grande que 4 milliards et demi d'années, alors que les oscillations naturelles à l'intérieur du noyau sont si rapides – de l'ordre de 10^{22} par seconde! Comment peut-on obtenir un nombre comme 10^9 années à partir de 10^{-22} secondes? La solution vient de ce que l'exponentielle donne un facteur terriblement petit de l'ordre de e^{-45} – ce qui donne une probabilité de fuite très petite, quoique définie. Une fois qu'une particule α est dans le noyau, il n'y a presque pas d'amplitude pour la trouver au dehors; cependant, si vous prenez assez de noyaux et si vous attendez assez longtemps, vous pouvez avoir de la chance et en trouver une qui est sortie.

7-4 Forces; la limite classique

Supposez que nous ayons une particule en mouvement, passant à travers une région où il y a un potentiel qui varie à angle droit avec le mouvement. Classiquement nous décririons la situation comme on l'a esquissée sur la Fig. 7-7. Si la particule se déplace le long de x et entre dans une région où il y a un potentiel qui varie avec y, la particule subit une accélération transverse due à la force $F = -\partial V/\partial y$. Si la force n'est présente que dans une région bien limitée de largeur w, la force n'agit que pendant le temps w/v. La particule reçoit une impulsion transverse

$$p_y = F\frac{w}{v}.$$

L'angle de déflexion $\delta\theta$ est alors

$$\delta\theta = \frac{p_y}{p} = \frac{Fw}{pv},$$

où p est l'impulsion initiale. En employant $-\partial V/\partial y$ pour F, nous obtenons

$$\delta\theta = -\frac{w}{pv}\frac{\partial V}{\partial y}. \tag{7.26}$$

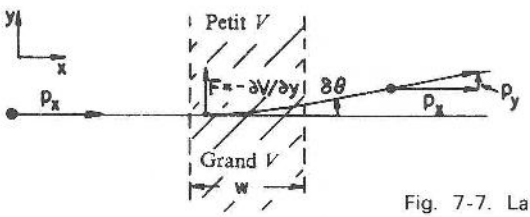


Fig. 7-7. La déflexion d'une particule par un gradient de potentiel transversal.

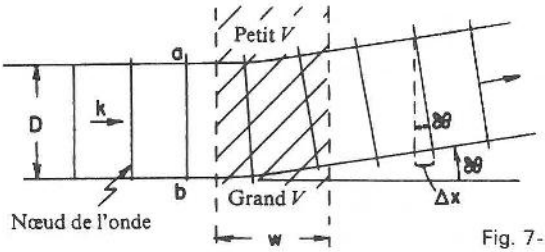


Fig. 7-8. L'amplitude de probabilité dans une région ayant un gradient de potentiel transversal.

A nous maintenant de voir si notre idée que les ondes se comportent comme (7.20) permet d'expliquer ce même résultat. Nous considérons le même problème quantiquement, en admettant que tout est très grand en comparaison de la longueur d'onde de nos amplitudes de probabilité. Dans n'importe quelle petite région, nous pouvons dire que l'amplitude varie comme

$$e^{-(i/\hbar)[(W+p^2/2M+V)t-p\cdot x]}. \tag{7.27}$$

Pouvons-nous montrer que ceci donne aussi une déflexion de la particule lorsque V a un gradient transversal? Sur la Fig. 7-8 nous avons esquissé ce à quoi ressembleront les ondes d'amplitudes de probabilité. Nous avons dessiné un ensemble de « nœuds » de ces ondes, que vous imaginez comme des surfaces où la phase de l'amplitude est zéro. Dans n'importe quelle petite région, la longueur d'onde – la distance entre deux nœuds successifs – est

$$\lambda = \frac{h}{p},$$

où p est relié à V par

$$W + \frac{p^2}{2M} + V = \text{const.} \tag{7.28}$$

Dans la région où V est plus grand, p est plus petit et la longueur d'onde est plus grande. Si bien que l'angle des plans nodaux change comme le montre la figure.

Pour trouver la façon dont l'angle entre les plans nodaux change, nous remarquons qu'il y a une différence de potentiel $\Delta V = (\partial V/\partial y)\, D$ entre les deux chemins a et b de la Fig. 7-8, si bien qu'il y a une différence Δp entre les impulsions le long des deux chemins, qui peut être obtenue à partir de (7.28):

$$\Delta\left(\frac{p^2}{2M}\right) = \frac{p}{M}\,\Delta p = -\Delta V. \tag{7.29}$$

Le nombre d'ondes $p/\hbar$ est par conséquent différent le long des deux chemins, ce qui signifie que les phases évoluent de façons différentes. La différence entre les accroissements des phases est $\Delta k = \Delta p/\hbar$, si bien que la différence de phase accumulée sur la distance totale w est

$$\Delta(\text{phase}) = \Delta k \cdot w = \frac{\Delta p}{\hbar}\cdot w = -\frac{M}{p\hbar}\,\Delta V \cdot w. \tag{7.30}$$

Ceci donne la quantité dont la phase du chemin b est «en avance» sur la phase du chemin a, lorsque les ondes sortent du potentiel. En dehors du potentiel une telle avance de phase correspond à une avance du plan nodal de

$$\Delta x = \frac{\lambda}{2\pi}\,\Delta(\text{phase}) = \frac{\hbar}{p}\,\Delta(\text{phase})$$

ou

$$\Delta x = -\frac{M}{p^2}\,\Delta V \cdot w. \tag{7.31}$$

En nous rapportant à la Fig. 7-8, nous voyons que les nouveaux fronts d'onde font un angle $\delta\theta$ donné par

$$\Delta x = D\,\delta\theta; \tag{7.32}$$

si bien que nous avons

$$D\,\delta\theta = -\frac{M}{p^2}\,\Delta V \cdot w. \tag{7.33}$$

Ceci est identique à l'Eq. (7.26) si nous remplaçons p/m par v et $\Delta V/D$ par $\partial V/\partial y$.

Le résultat que nous venons d'obtenir n'est correct que si les variations du potentiel sont lentes et sans discontinuités – ce que nous appelons la *limite classique*. Nous avons montré que dans ces conditions nous obtenons, pour une particule, le même mouvement, que celui que nous avions obtenu à partir de $F = ma$, à la condition que nous supposions que le potentiel change la phase de l'amplitude de probabilité d'une quantité égale à $Vt/\hbar$. *A la limite classique, la mécanique quantique est en accord avec la mécanique newtonienne.*

7-5 La «précession» d'une particule de spin un demi

Remarquez que nous n'avons rien supposé de spécial concernant l'énergie potentielle – ce n'est rien d'autre que de l'énergie dont la dérivée donne une force. Par exemple, dans l'expérience de Stern-Gerlach, nous avions l'énergie $U = -\mu \cdot \mathbf{B}$, qui donne une force si $\mathbf{B}$ a une variation spatiale. Si nous voulions en donner une description quantique, nous dirions que les particules d'un des faisceaux avaient une énergie qui variait dans un certain sens et que celles de l'autre faisceau avaient une énergie qui variait en sens opposé. (Nous pourrions mettre l'énergie magnétique U dans l'énergie potentielle V ou dans l'énergie «interne» W; cela n'a aucune importance.) Du fait de la variation d'énergie les ondes sont réfractées, et les faisceaux sont courbés vers le haut ou vers le bas. (Nous voyons alors que la mécanique quantique nous donnerait la même courbure que celle que nous calculerions à partir de la mécanique classique.)

A partir de la dépendance de l'énergie en fonction de l'énergie potentielle, nous attendons aussi qu'une particule placée dans un champ magnétique uniforme le long de la direction z, ait une amplitude de probabilité changeant dans le temps suivant

$$e^{-(i/\hbar)(-\mu_z B)t}.$$

(Pratiquement, nous pouvons considérer ceci comme une définition de μ_z.) Autrement dit, si nous plaçons une particule dans un champ uniforme B pendant un temps τ, son amplitude de probabilité sera multipliée par

$$e^{-(i/\hbar)(-\mu_z B)\tau}$$

par rapport à ce qu'elle aurait été sans champ. Or, pour une particule de spin un demi, μ_z doit être égal à plus ou moins un certain nombre, disons μ; dans un champ uniforme, les phases des deux états possibles changeraient donc à la même vitesse mais dans des sens opposés. Les deux amplitudes seraient multipliées par

$$e^{\pm(i/\hbar)\mu B\tau}. \tag{7.34}$$

Ce résultat a des conséquences intéressantes. Supposez que nous ayons une particule de spin un demi dans un état qui ne soit ni purement spin en haut, ni purement spin en bas. Nous pouvons décrire cet état en fonction des amplitudes pour être dans les états purs spin en haut et spin en bas. Mais dans un champ magnétique, les phases de ces états changent de façon différente. Si bien que la réponse à n'importe quelle question concernant les amplitudes dépendra du temps que la particule a passé dans le champ.

A titre d'exemple, considérons la désintégration de muons dans un champ magnétique. Quand des muons sont produits par la désintégration de mésons π, ils sont polarisés (en d'autres termes, ils ont une direction préférée). Les muons à leur tour se désintègrent, en 2,2 microsecondes en moyenne, en émettant un électron et deux neutrinos:

$$\mu \rightarrow \mathrm{e} + \nu + \bar{\nu}.$$

Dans cette désintégration, il se trouve que (au moins pour les énergies les plus élevées) les électrons sont émis préférentiellement dans la direction opposée à la direction du spin du muon.

Supposez alors que nous considérions le dispositif expérimental qui est montré sur la Fig. 7-9. Si des muons polarisés entrent par la gauche et sont amenés au repos dans un bloc de matière A, ils se désintégreront un peu plus tard. Les électrons émis partiront en général dans toutes les directions. Supposez cependant que les muons entrent tous dans le bloc d'arrêt A avec leurs spins dans la direction x. Sans champ magnétique, il y aurait une certaine distribution angulaire des directions de désintégration; nous voudrions savoir comment cette distribution est changée par la présence du champ magnétique. Nous nous attendons à ce qu'elle change avec le temps. Nous pouvons trouver ce qui se passe en nous demandant quelle est l'amplitude, à un instant donné, pour que les muons soient trouvés dans l'état $(+x)$.

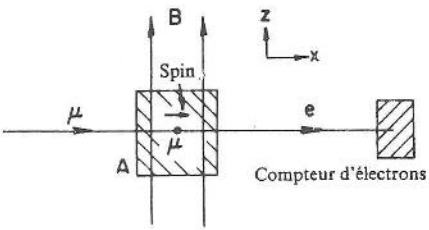


Fig. 7-9. Une expérience de désintégration des muons.

Nous pouvons poser le problème de la façon suivante: on sait qu'un muon a son spin dans la direction x à $t = 0$; quelle est l'amplitude pour qu'il soit dans le même état à l'instant τ? Seulement, nous n'avons aucune règle pour le comportement d'une particule de spin un demi dans un champ magnétique faisant un angle droit avec le spin, mais, par contre, nous savons ce qui arrive aux états de spin en haut et de spin en bas par rapport au champ – leurs amplitudes sont multipliées par le facteur (7.34). Notre méthode consiste alors à choisir la représentation dans laquelle les états de base sont spin en haut et spin en bas par rapport à la direction z (la direction du champ). Toute question peut alors être énoncée en termes des amplitudes de ces états.

Disons que $\psi(t)$ représente l'état du muon. Lorsque celui-ci entre dans le bloc A, son état est $\psi(0)$, et nous voulons connaître $\psi(\tau)$ à un temps postérieur τ. Si nous représentons les deux états de base par $(+z)$ et $(-z)$, nous connaissons les deux amplitudes $\langle +z \mid \psi(0)\rangle$ et $\langle -z \mid \psi(0)\rangle$ – nous connaissons ces amplitudes puisque nous savons que $\psi(0)$ représente un état dont le spin est dans l'état $(+x)$. D'après les résultats du dernier chapitre, ces amplitudes sont*

$$\langle +z \mid +x\rangle = C_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

et (7.35)

$$\langle -z \mid +x\rangle = C_- = \frac{1}{\sqrt{2}}\cdot$$

Il se trouve qu'elles sont égales. Comme ces amplitudes se rapportent à l'état à $t = 0$, appelons-les $C_+(0)$ et $C_-(0)$.

Nous savons ce qui arrive à ces amplitudes avec le temps. En utilisant (7.34), nous avons

$$C_+(t) = C_+(0)e^{-(i/\hbar)\mu Bt}$$

et (7.36)

$$C_-(t) = C_-(0)e^{+(i/\hbar)\mu Bt}$$

Mais, si nous connaissons $C_+(t)$ et $C_-(t)$, nous connaissons tout ce qu'il faut connaître sur l'état au temps t. Le seul ennui est que ce que nous *voulons* connaître est la probabilité pour que le spin soit dans la direction $+x$ au temps t. Mais nos règles générales nous permettent de traiter ce problème. Nous écrivons que l'amplitude pour être dans l'état $(+x)$ au temps t, que nous pouvons appeler $A_+(t)$, est

$$A_+(t) = \langle +x \mid \psi(t)\rangle = \langle +x \mid +z\rangle\langle +z \mid \psi(t)\rangle + \langle +x \mid -z\rangle\langle -z \mid \psi(t)\rangle$$

ou

$$A_+(t) = \langle +x \mid +z\rangle C_+(t) + \langle +x \mid -z\rangle C_-(t). \tag{7.37}$$

* Si vous avez sauté le chapitre 6, vous pouvez prendre (7.35) comme une règle pas encore démontrée. Nous donnerons plus tard, (au chapitre 10) une discussion plus complète de la précession du spin, incluant le calcul de ces amplitudes.

En utilisant encore les résultats du dernier chapitre – ou mieux, l'égalité $\langle \phi | \chi \rangle = \langle \chi | \phi \rangle^*$ du chapitre 5 – nous savons que

$$\langle +x \mid +z \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}, \qquad \langle +x \mid -z \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Nous connaissons donc toutes les quantités de l'Eq. (7.37). Nous obtenons

$$A_+(t) = \tfrac{1}{2}e^{(i/\hbar)\mu B t} + \tfrac{1}{2}e^{-(i/\hbar)\mu B t},$$

ou

$$A_+(t) = \cos \frac{\mu B}{\hbar} t.$$

Un résultat particulièrement simple! Remarquez que ce résultat est en accord avec ce que nous attendons pour $t = 0$. Nous obtenons $A_+(0) = 1$, ce qui est correct puisque nous avons supposé que le muon était dans l'état $(+x)$ à $t = 0$.

La probabilité P_+ pour que le muon soit trouvé dans l'état $(+x)$ à t est $(A_+)^2$ ou

$$P_+ = \cos^2 \frac{\mu B t}{\hbar}.$$

La probabilité oscille entre zéro et un, comme le montre la Fig. 7-10. Remarquez que la probabilité redevient égale à un pour $\mu Bt/\hbar = \pi$ (et non 2π). Comme nous avons pris le carré d'un cosinus, la probabilité se répète identique à elle-même avec la fréquence $2\mu B/\hbar$.

Par conséquent, nous trouvons que la chance de capter l'électron de désintégration dans le compteur d'électrons de la Fig. 7-9 change périodiquement avec le temps que le muon a passé dans le champ magnétique. La fréquence dépend du moment magnétique μ. En fait, c'est précisément de cette façon que l'on a mesuré le moment magnétique du muon.

Nous pouvons bien entendu utiliser la même méthode pour résoudre tout problème concernant la désintégration du muon. Comment, par exemple, varie dans le temps la probabilité de détecter un électron de désintégration dans la direction y, à 90° de la direction x, mais toujours à angle droit avec le champ? Si vous faites le calcul, l'amplitude pour être dans l'état $(+y)$ varie comme

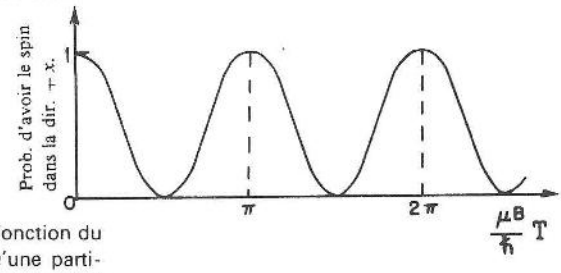


Fig. 7-10. La dépendance en fonction du temps de la probabilité pour qu'une particule de spin un demi soit dans l'état (+) par rapport à l'axe x.

$\cos^2\{(\mu Bt/\hbar) - \pi/4\}$, qui oscille avec la même période, mais qui atteint son maximum un quart de période plus tard, lorsque $\mu Bt/\hbar = \pi/4$. En fait, ce qui se passe est que, au fur et à mesure que le temps passe, le muon passe par une succession d'états qui correspondent à des polarisations complètes dans des directions qui tournent continuellement autour de l'axe z. Nous pouvons décrire cela en disant que *le spin précesse* à la fréquence

$$\omega_p = \frac{2\mu B}{\hbar}. \tag{7.38}$$

Vous commencez peut-être à voir quelle forme prend la description quantique lorsque nous décrivons comment les choses évoluent dans le temps.

8

La matrice hamiltonienne

8-1 Amplitudes et vecteurs

8-2 Décomposition des vecteurs d'état

8-3 Quels sont les états de base du monde?

8-4 Comment les états évoluent dans le temps

8-5 La matrice hamiltonienne

8-6 La molécule d'ammoniac

Révision: chapitre 49, Vol. I, *Modes*

8-1 Amplitudes et vecteurs

Avant d'aborder le sujet principal de ce chapitre, nous voudrions décrire un certain nombre d'idées mathématiques qui sont très souvent employées dans la littérature sur la mécanique quantique. Les connaître vous facilitera la lecture d'autres livres ou articles sur ce sujet. La première idée est la grande ressemblance mathématique entre les équations de la mécanique et le produit scalaire de deux vecteurs. Vous vous rappelez que si χ et ϕ sont deux états, l'amplitude pour partir de χ et finir en ϕ peut être écrite comme la somme, sur un ensemble complet d'états de base, des amplitudes pour aller de ϕ jusqu'à l'un des états de base et ensuite de cet état de base jusqu'en χ:

$$\langle \chi \mid \phi \rangle = \sum_{\text{tout } i} \langle \chi \mid i \rangle \langle i \mid \phi \rangle. \tag{8.1}$$

Nous avons expliqué ceci en nous servant d'un appareil de Stern-Gerlach, mais nous vous rappelons que cet appareil n'est pas nécessaire. L'Eq. (8.1) est une loi mathématique qui est vraie, que nous ayons ou non un appareil de filtrage – il n'est pas nécessaire d'imaginer que l'appareil est là. Vous pouvez considérer cela simplement comme une formule pour l'amplitude $\langle \chi / \phi \rangle$.

Nous voulons comparer l'Eq. (8.1) avec la formule du produit scalaire de deux vecteurs **B** et **A**. Si **B** et **A** sont des vecteurs ordinaires à trois dimensions, nous pouvons écrire le produit scalaire de cette façon:

$$\sum_{\text{tout } i} (\boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{e}_i)(\boldsymbol{e}_i \cdot \boldsymbol{A}), \tag{8.2}$$

avec la convention que le symbole $\mathbf{e}_i$ indique les trois vecteurs unité, dans

les directions x, y, et z. $\mathbf{B}\cdot\mathbf{e}_1$ est alors ce que nous appelons d'habitude B_x; $\mathbf{B}\cdot\mathbf{e}_2$ est ce que nous appelons d'habitude B_y; et ainsi de suite. L'Eq. (8.2) est donc équivalente à

$$B_xA_x + B_yA_y + B_zA_z,$$

qui est le produit scalaire $\mathbf{B}\cdot\mathbf{A}$.

En comparant les Eq. (8.1) et (8.2), nous pouvons voir l'analogie suivante: les états χ et ϕ correspondent aux deux vecteurs $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$. Les états de base i correspondent aux vecteurs particuliers $\mathbf{e}_i$, par rapport auxquels nous rapportons tous les autres vecteurs. Tout vecteur peut être représenté comme une combinaison linéaire des trois « vecteurs de base » $\mathbf{e}_i$. De plus, si vous connaissez les coefficients de chaque vecteur de base dans cette combinaison – c'est-à-dire les trois composantes – vous connaissez tout sur ce vecteur. De façon semblable, tout état quantique peut être décrit complètement par les amplitudes $\langle i\,|\,\phi\rangle$ pour aller dans les états de base; et si vous connaissez ces coefficients, vous savez tout ce qu'il y a à savoir sur cet état. Du fait de cette grande analogie, on appelle souvent « vecteur d'état » ce que nous avons appelé un « état ».

Comme les vecteurs de base sont tous à angles droits, nous avons la relation

$$\boldsymbol{e}_i\cdot\boldsymbol{e}_j = \delta_{ij}. \tag{8.3}$$

Cela correspond aux relations (5.25) entre les états de base i,

$$\langle i\,|\,j\rangle = \delta_{ij}. \tag{8.4}$$

Vous voyez maintenant pourquoi on dit que les états de base i sont tous « orthogonaux ».

Il y a une différence mineure entre l'Eq. (8.1) et le produit scalaire. Nous savons que

$$\langle\phi\,|\,\chi\rangle = \langle\chi\,|\,\phi\rangle^*. \tag{8.5}$$

Mais, en algèbre vectorielle,

$$\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B} = \boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{A}.$$

Avec les nombres complexes de la mécanique quantique, il nous faut conserver soigneusement l'ordre des termes alors que pour le produit scalaire cela n'a pas d'importance.

Considérons maintenant l'équation vectorielle suivante:

$$\boldsymbol{A} = \sum_i \boldsymbol{e}_i(\boldsymbol{e}_i\cdot\boldsymbol{A}). \tag{8.6}$$

Elle est un peu inhabituelle, mais correcte. Elle signifie la même chose que

$$\boldsymbol{A} = \sum_i A_i\boldsymbol{e}_i = A_x\boldsymbol{e}_x + A_y\boldsymbol{e}_y + A_z\boldsymbol{e}_z. \tag{8.7}$$

Remarquez cependant que l'Eq. (8.6) contient une quantité qui est *différente* d'un produit scalaire. Un produit scalaire est seulement un *nombre*, alors que l'Eq. (8.6) est une équation *vectorielle*. L'une des grandes astuces de l'analyse vectorielle fut d'abstraire de ces équations l'idée de « *vecteur* ». On pourrait, de façon semblable, être tenté d'abstraire de la formule quantique (8.1) quelque chose d'analogue à un « vecteur » – et

bien entendu, on peut le faire. Nous ôtons les $\langle\chi|$ des deux côtés de l'Eq. (8.1) et nous écrivons l'équation suivante (ne vous effrayez pas – ce n'est qu'une notation et vous comprendrez ce que les symboles signifient dans quelques minutes):

$$|\phi\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|\phi\rangle. \tag{8.8}$$

On considère le crochet $\langle\chi|\phi\rangle$ comme fait de deux morceaux. Le deuxième morceau $|\phi\rangle$ est souvent appelé un *ket*, et le premier morceau $\langle\chi|$ est souvent appelé un *bra* (mis ensemble, ils forment un « bra-ket »* – notation proposée par Dirac); les demi-symboles $\langle\chi|$ et $|\psi\rangle$ sont aussi appelés des *vecteurs d'état*. De toute façon ce ne sont *pas* des nombres, or, en général, nous voulons que les résultats de nos calculs soient des nombres; si bien que ces quantités « brutes » ne sont que des étapes dans nos calculs.

Il se trouve que jusqu'à maintenant nous avons écrit tous nos résultats avec des nombres. Comment nous sommes-nous arrangés pour éviter les vecteurs? Il est amusant de remarquer que même en algèbre vectorielle ordinaire, nous *pourrions* faire que toutes les équations ne contiennent que des nombres. Par exemple, au lieu d'une équation vectorielle comme

$$\boldsymbol{F} = m\boldsymbol{a},$$

nous pourrions toujours écrire

$$\boldsymbol{C}\cdot\boldsymbol{F} = \boldsymbol{C}\cdot(m\boldsymbol{a}).$$

Nous avons alors une équation entre produits scalaires qui est vraie pour *tout* vecteur C. Mais si elle est vraie pour tout C, cela ne fait guère de sens de continuer à écrire le C!

Regardez maintenant l'Eq. (8.1). C'est une équation qui est vraie pour tout χ. Pour alléger l'écriture nous aurions pu laisser le χ *de côté* et écrire à la place l'Eq. (8.8). Elle contient la même information, *à condition que* nous admettions qu'elle doive toujours être « achevée » en la « multipliant à gauche par » – ce qui veut simplement dire en remettant à leur place – un certain $\langle\chi|$ des deux côtés. L'Eq. (8.8) signifie donc exactement la même chose que l'Eq. (8.1) – ni plus, ni moins. Lorsque vous voulez des nombres, vous y mettez le $\langle\chi|$ que vous voulez.

Vous vous êtes peut-être déjà posé des questions sur le ϕ de l'Eq. (8.8). Comme l'équation est vraie pour *tout* ϕ, pourquoi gardons-nous ce ϕ? Et de fait, Dirac suggéra que le ϕ pouvait tout aussi bien être supprimé, si bien que nous n'avons plus que

$$| = \sum_i |i\rangle\langle i|. \tag{8.9}$$

Et ceci est la grande loi de la mécanique quantique! (Il n'y a pas d'analogue en analyse vectorielle.) Cette équation dit que si vous mettez n'importe quelle paire d'états χ et ϕ à gauche et à droite, vous *revenez* à l'Eq. (8.1). Ce n'est pas vraiment très utile, mais c'est une façon commode de se rappeler que l'Eq. (8.1) est vraie pour toute paire d'états.

8-2 Décomposition des vecteurs d'état

Revenons à l'Eq. (8.8); nous pouvons la considérer de la façon suivante. Tout vecteur d'état peut être représenté comme une combinaison linéaire, avec des coefficients appropriés, d'un ensemble de « vecteurs » de base – ou, si vous préférez, comme une superposition de « vecteurs unité »

* N.d.T.: « bracket » signifie « crochet ».

en proportions convenables. Pour bien montrer que les coefficients $\langle i \mid \phi \rangle$ ne sont que des nombres ordinaires (complexes), supposez que nous écrivions

$$\langle i \mid \phi \rangle = C_i.$$

L'Eq. (8.8) est alors identique à

$$\mid \phi \rangle = \sum_i \mid i \rangle C_i. \tag{8.10}$$

Nous pouvons écrire une équation semblable pour tout autre vecteur d'état, disons $\mid \chi \rangle$, avec bien entendu des coefficients différents, disons D_i. Nous avons alors

$$\mid \chi \rangle = \sum_i \mid i \rangle D_i. \tag{8.11}$$

Les D_i ne sont rien d'autre que les amplitudes $\langle i \mid \chi \rangle$.

Supposez que nous ayons commencé en ôtant le ϕ de l'Eq. (8.1). Nous aurions eu

$$\langle \chi \mid = \sum_i \langle \chi \mid i \rangle \langle i \mid. \tag{8.12}$$

En vous rappelant que $\langle \chi \mid i \rangle = \langle i \mid \chi \rangle^*$, nous pouvons écrire ceci comme

$$\langle \chi \mid = \sum_i D_i^* \langle i \mid. \tag{8.13}$$

Maintenant, le fait intéressant est qu'il nous suffit de *multiplier* l'une par l'autre les Eq. (8.13) et (8.10) pour obtenir encore $\langle \chi \mid \phi \rangle$. Lorsque nous faisons cela, nous devons faire attention à la sommation des indices, car ils sont tout à fait différents dans les deux équations. Commençons par récrire l'Eq. (8.13) comme

$$\langle \chi \mid = \sum_j D_j^* \langle j \mid,$$

ce qui ne change rien. En la combinant avec l'Eq. (8.10), nous avons

$$\langle \chi \mid \phi \rangle = \sum_{ij} D_j^* \langle j \mid i \rangle C_i. \tag{8.14}$$

Mais rappelez-vous que $\langle j \mid i \rangle = \delta_{ij}$, si bien que seuls nous restent les termes de la somme tels que $j = i$. Nous obtenons

$$\langle \chi \mid \phi \rangle = \sum_i D_i^* C_i, \tag{8.15}$$

où, bien entendu, $D_i = \langle i \mid \chi \rangle^* = \langle \chi \mid i \rangle$, et $C_i = \langle i \mid \phi \rangle$. Nous voyons à nouveau la grande analogie avec le produit scalaire

$$\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{B} = \sum_i A_i B_i.$$

La seule différence est dans la conjugaison complexe de D_i. L'Eq. (8.15) dit donc que si les vecteurs d'états $\langle \chi \mid$ et $\mid \phi \rangle$ sont exprimés en fonction des vecteurs de base $\langle i \mid$ ou $\mid i \rangle$, l'amplitude pour aller de ϕ à χ est donnée par un genre de produit scalaire comme dans l'Eq. (8.15)

Cette équation n'est autre, bien entendu, que l'Eq. (8.1) écrite avec des symboles différents. Nous n'avons donc fait que tourner en rond, pour nous habituer aux nouveaux symboles.

Nous devrions peut-être insister à nouveau sur le fait que, alors que les vecteurs de l'espace à trois dimensions sont décrits à partir de *trois* vecteurs unités orthogonaux, par contre, les vecteurs de base $|i\rangle$ de la mécanique quantique doivent former l'ensemble complet correspondant à un problème particulier. Selon la situation, deux, trois, cinq ou un nombre infini de vecteurs de base peuvent être nécessaires.

Nous avons aussi discuté ce qui se passe quand des particules passent à travers un appareil. Si nous partons avec des particules dans un certain état ϕ, et si nous les envoyons ensuite à travers un appareil, si enfin nous faisons une mesure pour voir si elles sont dans un état χ, le résultat est donné par l'amplitude

$$\langle \chi \mid A \mid \phi \rangle. \tag{8.16}$$

Un tel symbole n'a pas d'analogue direct en algèbre vectorielle. (Il est en fait plus proche de l'algèbre tensorielle, mais l'analogie n'est pas particulièrement utile.) Nous avons vu au chapitre 5, Eq. (5.32), que nous pouvions écrire (8.16) comme

$$\langle \chi \mid A \mid \phi \rangle = \sum_{ij} \langle \chi \mid i \rangle \langle i \mid A \mid j \rangle \langle j \mid \phi \rangle. \tag{8.17}$$

Ceci est un exemple de la règle fondamentale de l'Eq. (8.9) appliquée deux fois.

Nous avons aussi trouvé que si un autre appareil B est mis en série avec A, nous pouvions alors écrire

$$\langle \chi \mid BA \mid \phi \rangle = \sum_{ijk} \langle \chi \mid i \rangle \langle i \mid B \mid j \rangle \langle j \mid A \mid k \rangle \langle k \mid \phi \rangle. \tag{8.18}$$

De nouveau, ceci provient directement de la méthode de Dirac pour écrire l'Eq. (8.9) – rappelez-vous que nous pouvons toujours mettre une barre (|) à la place du facteur 1 entre B et A.

Incidemment, nous pouvons considérer l'Eq. (8.17) d'une autre façon. Supposez que nous considérions une particule entrant dans l'appareil A dans l'état ϕ et sortant de l'appareil A dans l'état ψ (« psi »). En d'autres termes, nous pourrions nous demander : « pouvons-nous trouver un ψ tel que l'amplitude pour aller de ψ à χ soit toujours et partout identique à l'amplitude $\langle \chi | A | \phi \rangle$? La réponse est oui. Nous voulons que l'Eq. (8.17) soit remplacée par

$$\langle \chi \mid \psi \rangle = \sum_{i} \langle \chi \mid i \rangle \langle i \mid \psi \rangle. \tag{8.19}$$

Clairement, nous pouvons le faire si

$$\langle i \mid \psi \rangle = \sum_{j} \langle i \mid A \mid j \rangle \langle j \mid \phi \rangle = \langle i \mid A \mid \phi \rangle, \tag{8.20}$$

ce qui détermine ψ. « Mais non, cela ne détermine pas ψ », direz-vous ; « cela ne détermine que $\langle i | \psi \rangle$. » Et pourtant, $\langle i | \psi \rangle$ *détermine bien* ψ, car si vous avez tous les coefficients qui relient ψ aux états de base i, ψ est alors défini de façon unique. En fait, nous pouvons jouer avec notre notation et écrire le dernier terme de l'Eq. (8.20) comme

$$\langle i \mid \psi \rangle = \sum_{j} \langle i \mid j \rangle \langle j \mid A \mid \phi \rangle. \tag{8.21}$$

Alors, comme cette équation est vraie pour tout i, nous pouvons écrire simplement

$$|\psi\rangle = \sum_j |j\rangle\langle j|A|\phi\rangle. \tag{8.22}$$

Nous pouvons dire alors: « l'état ψ est ce que nous obtenons si nous partons avec ϕ et passons à travers l'appareil A. »

Un dernier exemple des trucs du métier. Nous partons encore avec l'Eq. (8.17). Comme elle est vraie pour tout χ et pour tout ϕ, nous pouvons les laisser tous les deux de côté! Nous obtenons alors*

$$A = \sum_{ij} |i\rangle\langle i|A|j\rangle\langle j|. \tag{8.23}$$

Qu'est-ce que cela signifie? Cela ne signifie ni plus, ni moins que ce que vous obtenez si vous remettez le ϕ et le χ à leurs places. Telle qu'elle est, c'est une équation « ouverte » et incomplète. Si nous la multiplions « à gauche » par $|\phi\rangle$, elle devient

$$A|\phi\rangle = \sum_{ij} |i\rangle\langle i|A|j\rangle\langle j|\phi\rangle, \tag{8.24}$$

ce qui est exactement l'Eq. (8.22), une fois de plus. En fait, nous pourrions simplement laisser les j de côté et écrire cette équation

$$|\psi\rangle = A|\phi\rangle. \tag{8.25}$$

Le symbole A n'est ni une amplitude, ni un vecteur; c'est une nouvelle sorte d'objet appelé un « *opérateur* ». C'est quelque chose qui « agit sur » un état pour produire un nouvel état. L'Eq. (8.25) dit que $|\psi\rangle$ est ce qui résulte de l'action de A sur $|\phi\rangle$. A nouveau, c'est une équation ouverte jusqu'à ce qu'elle soit complétée par un bra donné comme $\langle\chi|$, pour donner

$$\langle\chi|\psi\rangle = \langle\chi|A|\phi\rangle. \tag{8.26}$$

Bien entendu, l'opérateur A est complètement déterminé si nous donnons la matrice des amplitudes $\langle i|A|j\rangle$ – que l'on écrit aussi A_{ij} – en fonction d'un ensemble quelconque de vecteurs de base.

Nous n'avons réellement rien ajouté de nouveau avec cette nouvelle notation mathématique. Une des raisons pour l'introduire est de vous montrer comment on écrit des morceaux d'équations, car vous trouverez dans de nombreux livres les équations écrites sous leur forme incomplète et il n'y a aucune raison pour que vous soyez paralysés lorsque vous les rencontrerez. Si vous le préférez, nous pouvons toujours ajouter les morceaux qui manquent pour avoir une équation entre des nombres qui ressemble à quelque chose de plus familier.

Par ailleurs, comme vous le verrez, la notation avec les « bra » et les « ket » est très commode. D'une part nous pouvons dès maintenant identifier un état en donnant son vecteur d'état. Quand nous voulons désigner un état d'impulsion définie $\mathbf{p}$, nous pouvons dire: « l'état $|\mathbf{p}\rangle$ ». Nous pouvons aussi parler d'un état arbitraire $|\psi\rangle$. Pour être cohérent nous utiliserons toujours le ket et nous écrirons $|\psi\rangle$ pour désigner un état. (C'est évidemment un choix arbitraire; nous aurions tout aussi bien pu choisir d'employer le bra, $\langle\psi|$.)

* Vous pensez peut-être que nous devrions écrire $|A|$ au lieu de A; mais cela ressemblerait au symbole pour « valeur absolue de A », si bien qu'on supprime généralement les barres. De façon générale, la barre (|) se comporte comme le facteur un.

8-3 Quels sont les états de base du monde?

Nous avons découvert que n'importe quel état du monde peut être représenté comme une superposition – une combinaison linéaire avec des coefficients convenables – d'états de base. Vous pouvez vous demander tout d'abord, *quels* états de base? Eh bien, il y a de nombreuses possibilités différentes. Vous pouvez, par exemple, projeter un spin sur la direction z, ou sur une autre direction. Il y a beaucoup, beaucoup de *représentations* différentes, qui sont les analogues des différents *systèmes de coordonnées* que l'on peut employer pour représenter des vecteurs ordinaires. Ensuite, *quels* coefficients? Eh bien, ceci dépend des conditions physiques. Des ensembles de coefficients différents correspondent à des conditions physiques différentes. La chose importante à connaître est « *l'espace* » dans lequel vous travaillez – en d'autres termes, quelle est la signification physique des états de base? La première chose qu'il faut donc savoir est, en général, à quoi ressemblent les états de base? Vous pouvez alors comprendre comment décrire une situation donnée en fonction de ces états de base.

Nous voudrions anticiper un peu et parler un petit peu de ce que va être la description quantique générale de la nature – en termes d'idées courantes dans la physique d'aujourd'hui. Tout d'abord, on choisit une représentation particulière pour les états de base – différentes représentations sont toujours possibles. Par exemple, pour une particule de spin un demi, nous pouvons utiliser les états « plus » ou « moins » par rapport à l'axe z. Mais l'axe z n'a rien de spécial – vous pouvez toujours prendre n'importe quel autre axe si vous le préférez. Cependant, par souci de cohérence, nous prendrons toujours l'axe z. Supposons que nous commencions avec une situation à un électron. En plus des deux possibilités pour le spin (« en haut » et « en bas » le long de l'axe z), il y a aussi différentes possibilités pour l'impulsion de l'électron. Nous choisissons un ensemble d'états de base, chacun correspondant à une valeur de l'impulsion. Mais que faire si l'électron n'a pas une impulsion définie? Cela va encore; nous ne faisons que dire ce que sont les états de *base*. Si l'électron n'a pas une impulsion définie il a une certaine amplitude pour avoir une impulsion donnée et une autre amplitude pour avoir une autre impulsion, et ainsi de suite. Et s'il n'est pas nécessairement en train de tourner spin en haut, il a une certaine amplitude pour être spin en haut avec une impulsion donnée et une autre amplitude pour être spin en bas avec la même impulsion, etc. La description complète d'un électron, *pour autant que nous le sachions*, ne requiert que l'*impulsion* et le *spin* pour décrire les états de bas. Un ensemble d'états de base $|i\rangle$ acceptable pour un seul électron est donc décrit par les différentes valeurs de l'impulsion et les positions, en haut ou en bas, du spin. Différents mélanges d'amplitudes – c'est-à-dire différentes combinaisons des C décrivent différentes situations. On décrit ce que fait un électron particulier en disant ce qu'est son amplitude pour être spin en haut ou spin en bas et pour avoir une impulsion ou une autre – et ceci pour toutes les impulsions possibles. Vous voyez ainsi ce qui intervient dans une description quantique complète d'un seul électron.

Que dire des systèmes à plus d'un électron? Les états de base deviennent alors plus compliqués. Supposons que nous ayons deux électrons. Tout d'abord, nous avons quatre états de spin possibles: les deux électrons spin en haut, le premier en bas le deuxième en haut, le premier en haut le deuxième en bas, les deux en bas. Nous avons aussi à préciser que le premier électron a l'impulsion p_1, et le deuxième électron, l'impulsion p_2. Les états de base pour deux électrons requièrent

que l'on spécifie deux impulsions et deux spins. Avec sept électrons, nous avons à spécifier sept de chaque.

Si nous avons un proton et un électron, il nous faut spécifier la direction du spin du proton et son impulsion, la direction du spin de l'électron et son impulsion. Du moins, ceci est approximativement vrai. *Nous ne savons pas réellement* ce qu'est la représentation correcte du monde. C'est très bien de commencer en supposant que si vous spécifiez le spin d'un électron et son impulsion, et de même pour un proton, vous avez tous les états de base; mais alors, et les «entrailles» du proton? Prenons la chose de la façon suivante. Dans un atome d'hydrogène qui a un proton et un électron, nous avons beaucoup d'états de base différents à décrire – les spins du proton et de l'électron en haut ou en bas et les différentes valeurs possibles des impulsions du proton et de l'électron. Il y a donc différentes combinaisons des amplitudes C_i qui, toutes ensemble, décrivent les caractéristiques de l'atome d'hydrogène dans ses différents états. Mais supposons que nous regardions l'atome d'hydrogène tout entier comme une «particule». Si nous ne savions pas que l'atome d'hydrogène est fait d'un proton et d'un électron, nous aurions pu commencer en disant: «oh!, mais je sais quels sont les états de base – ils correspondent à des impulsions particulières de l'atome d'hydrogène.» Non, car l'atome d'hydrogène a des constituants internes. Il peut, par conséquent, avoir différents états d'énergie interne et il faut plus de détails pour décrire sa vraie nature.

La question se pose alors: le proton a-t-il des constituants internes? Devons-nous décrire un proton en donnant tous les états possibles des protons, des mésons et des particules étranges? Nous ne savons pas. Et quoique nous supposions que l'électron soit simple, si bien que nous n'ayons à donner que son impulsion et son spin, peut-être allons-nous découvrir demain que l'électron a aussi toute une mécanique interne. Cela voudrait dire que notre représentation est incomplète ou fausse, ou approximative – de la même façon qu'une représentation de l'atome d'hydrogène qui le décrit seulement par son impulsion est incomplète, puisqu'elle ne tient pas compte du fait que l'atome d'hydrogène peut avoir été excité. Si l'électron pouvait être excité et être changé en quelque chose d'autre, en un muon par exemple, il serait alors décrit non seulement en donnant les états de la nouvelle particule, mais probablement en donnant aussi l'état de quelque mécanique interne compliquée. *Aujourd'hui, le problème essentiel dans l'étude des particules fondamentales* est de découvrir quelles sont les représentations correctes pour la description de la nature. Actuellement, nous nous contentons de *deviner* que pour l'électron il suffit de spécifier l'impulsion et le spin. Nous pensons aussi qu'il y a un proton idéal entouré de mésons π, de mésons k, etc., qui doivent tous être décrits. Plusieurs douzaines de particules, c'est de la folie! La question de savoir ce qui *est* une particule fondamentale et ce qui *n'est pas* une particule fondamentale – un sujet dont vous entendez si souvent parler en ce moment – revient à se demander à quoi ressemblera la *représentation* finale dans l'ultime description quantique du monde. Les impulsions des électrons seront-elles encore les bonnes quantités pour décrire la nature? La question elle-même a-t-elle un sens? On doit toujours se poser cette question dans toute investigation scientifique. Quoi qu'il en soit, il y a là un problème – comment trouver une représentation? Nous ne savons pas la réponse. Nous ne savons même pas si c'est là le «bon» problème, mais si c'est le bon, nous devons d'abord essayer de trouver si une particule donnée est fondamentale ou non.

En mécanique quantique non relativiste – si les énergies ne sont pas trop élevées de façon que vous ne dérangiez pas le jeu interne des particules, étranges et autres – vous pouvez faire du très bon travail sans vous soucier de ces détails. Vous pouvez décider de ne spécifier que les impulsions et les spins des électrons et des noyaux; tout se passera très bien. Dans la plupart des réactions chimiques et dans les autres phénomènes à basse énergie, rien ne se passe dans les noyaux; ils ne sont pas excités. De plus si un atome d'hydrogène se déplace lentement et qu'il se cogne doucement contre d'autres atomes d'hydrogène – sans jamais passer dans un état excité et sans rayonner, ni rien faire de compliqué comme cela, mais en restant toujours dans l'état fondamental de son énergie interne – vous pouvez utiliser l'approximation selon laquelle vous parlez de l'atome d'hydrogène comme d'un objet, une particule, et vous pouvez ne pas vous soucier du fait qu'il *peut* se passer quelque chose à l'intérieur. Cela sera une bonne approximation tant que l'énergie cinétique, dans n'importe quelle collision est bien au-dessous des 10 électrons volts – l'énergie requise pour exciter l'atome d'hydrogène dans un état interne différent. Nous ferons souvent l'approximation selon laquelle nous ne tenons pas compte de la possibilité d'un mouvement interne, diminuant ainsi le nombre des détails que nous devons inclure dans nos états de base. Bien entendu, nous oublions alors certains phénomènes qui apparaîtraient (en général) à des énergies plus élevées, mais, en faisant de telles approximations nous pouvons simplifier énormément l'analyse des problèmes. Par exemple, nous pouvons discuter la collision de deux atomes d'hydrogène à basse énergie – ou n'importe quelle réaction chimique – sans nous inquiéter du fait que les noyaux atomiques pourraient être excités. En résumé, quand nous pouvons négliger les effets des états excités d'une particule, nous pouvons choisir un ensemble d'états de base constitué des états dont l'impulsion et la composante z du moment angulaire sont définis.

Notre problème, alors, pour décrire la nature est de trouver une représentation adéquate des états de base. Cela n'est que le commencement. Nous voulons de plus être capable de dire ce qui «arrive». Si nous connaissons l'état du monde à un moment donné, nous voulons connaître son état un peu plus tard. Nous avons donc aussi à trouver les lois qui déterminent comment les choses changent dans le temps. Nous abordons maintenant cette deuxième partie de la mécanique quantique – comment les états changent dans le temps.

8-4 Comment les états évoluent dans le temps

Nous avons déjà discuté la façon de représenter une situation dans laquelle nous plaçons quelque chose dans un appareil. Maintenant, un «appareil» commode, d'un emploi délectable, consiste à attendre simplement quelques minutes, autrement dit: vous préparez un état ϕ, et avant de l'analyser vous le laissez tel qu'il est. Peut-être l'abandonnez-vous dans un champ électrique ou magnétique particulier – cela dépend des circonstances. De toute façon, quelles que soient les conditions, vous laissez l'objet tranquille du temps t_1 au temps t_2. Supposez que vous le laissiez sortir du premier appareil à t_1 et dans l'état ϕ, et qu'il aille ensuite dans un «appareil», l'«appareil» consistant simplement à attendre jusqu'à t_2. Pendant ce temps-là, il peut se passer diverses choses – on peut appliquer des forces extérieures ou pratiquer d'autres manœuvres de ce genre – si bien que quelque chose se passe. Après avoir attendu, l'amplitude pour trouver l'objet dans un état χ donné n'est pas exactement la même que si on n'avait pas attendu. Comme «attendre» n'est qu'un cas spécial d'«appareil», nous pouvons décrire ce qui se passe en donnant l'amplitude sous la

même forme que l'Éq. (8.17). Comme l'opération d'« attendre » est particulièrement importante, nous l'appellerons U au lieu de A, et nous écrirons $U(t_2, t_1)$ pour spécifier les temps de départ et d'arrivée t_1 et t_2. L'amplitude que nous voulons est

$$\langle \chi \mid U(t_2, t_1) \mid \phi \rangle. \tag{8.27}$$

Comme toute autre amplitude, elle peut être représentée dans un système de base quelconque en écrivant

$$\sum_{ij} \langle \chi \mid i \rangle \langle i \mid U(t_2, t_1) \mid j \rangle \langle j \mid \phi \rangle. \tag{8.28}$$

U est alors complètement décrit en donnant l'ensemble complet des amplitudes – la matrice

$$\langle i \mid U(t_2, t_1) \mid j \rangle. \tag{8.29}$$

Incidemment, nous pouvons remarquer que la matrice $\langle i \mid U(t_2, t_1) \mid j \rangle$ donne beaucoup plus de détails que ce dont nous avons besoin. Le physicien théoricien de grande classe, qui travaille en physique des hautes énergies, considère des problèmes du type général suivant (c'est de cette façon que les expériences sont généralement faites). Il part avec une paire de particules, comme un proton et un proton, venant l'une vers l'autre de l'infini. (Dans le labo, en général, une des particules est à l'arrêt et l'autre vient d'un accélérateur qui est pratiquement à l'infini à l'échelle atomique.) La collision se produit et il en sort, disons deux mésons k, six mésons π et deux neutrons, chacun dans une certaine direction et avec une certaine impulsion. Quelle est l'amplitude pour que cela se produise? La mathématique ressemble à ceci: l'état ϕ spécifie les spins et les impulsions des particules incidentes. χ correspond à la question sur ce qui sort. Comme, par exemple, avec quelle amplitude obtenez-vous les six mésons sortant dans telle et telle direction, et les neutrons dans telles directions avec leurs spins de telle façon? Autrement dit, χ serait défini en donnant toutes les impulsions et les spins, etc. pour toutes les particules finales. Le travail du théoricien est alors de calculer l'amplitude (8.27). Cependant, il ne s'intéresse réellement qu'au cas particulier où t vaut $-\infty$ et où t vaut $+\infty$. (Il n'y a pas d'information expérimentale sur les détails de la réaction mais seulement sur ce qui entre et sur ce qui sort.) La limite de $U(t_2, t_1)$ lorsque $t_1 \to -\infty$ et $t_2 \to +\infty$ est appelé S, et ce que le théoricien veut est

$$\langle \chi \mid S \mid \phi \rangle.$$

Il pourrait encore, en utilisant la formule (8.28) calculer la matrice

$$\langle i \mid S \mid j \rangle,$$

qui est appelée la *matrice S*. Ainsi, si vous voyez un théoricien faisant les cent pas et disant « tout ce que j'ai à faire est de calculer la matrice S », vous saurez de quoi il s'agit.

Comment analyser, comment définir les lois de la matrice S est une intéressante question. En mécanique quantique relativiste, aux hautes énergies, on fait cela d'une certaine façon et, dans la mécanique quantique non relativiste, on le fait d'une autre façon qui est très commode. (Cette autre façon peut aussi être employée dans le cas relativiste, mais elle n'est plus

alors aussi commode.) Il s'agit de calculer la matrice U pour un petit intervalle de temps, c'est-à-dire pour t_2 et t_1 proches l'un de l'autre. Si nous pouvons trouver une suite de tels U pour des intervalles de temps successifs, nous pouvons étudier comment les choses évoluent en fonction du temps. Vous pouvez vous rendre compte immédiatement que cette façon de faire n'est pas tellement bonne en relativité, parce que vous n'avez pas envie de décrire l'aspect des choses, partout, « simultanément ». Mais nous n'allons pas nous inquiéter de cela – nous allons seulement nous occuper de mécanique non relativiste.

Supposez que nous considérions la matrice U pour un intervalle de temps de t_1 à t_3 qui est plus grand que t_2. Autrement dit, prenons trois temps consécutifs: t_1 plus petit que t_2 plus petit que t_3. Nous prétendons alors que la matrice qui fait passer de t_1 à t_3 est le *produit* de ce qui se passe lorsque vous attendez de t_1 à t_2 et ensuite de t_2 à t_3. C'est exactement comme dans la situation où nous avions deux appareils B et A en série. Nous pouvons alors écrire, suivant la notation de la section 5-6,

$$U(t_3, t_1) = U(t_3, t_2) \cdot U(t_2, t_1). \tag{8.30}$$

Autrement dit, nous pouvons analyser tout intervalle de temps si nous pouvons analyser une séquence de petits intervalles de temps. Nous n'avons qu'à faire le produit de tous les morceaux; c'est de cette façon que l'on analyse la mécanique quantique dans le cas non-relativiste.

Notre problème, alors, est de comprendre la matrice $U(t_2, t_1)$ pour un intervalle de temps infinitésimal – c'est-à-dire pour $t_2 = t_1 + \Delta t$. Nous nous posons la question suivante: si nous avons un état, à quoi ressemble-t-il après un intervalle de temps infinitésimal Δt? Voyons comment nous pouvons écrire cela. Appelons l'état au temps t, $|\psi(t)\rangle$ (nous étudions la dépendance dans le temps de ψ pour que ce que nous entendons par état au temps t soit parfaitement clair). Nous demandons maintenant: quel état avons-nous après le petit intervalle de temps Δt? La réponse est

$$|\psi(t + \Delta t)\rangle = U(t + \Delta t, t)\,|\psi(t)\rangle. \tag{8.31}$$

Ceci signifie la même chose que (8.25), c'est-à-dire, que l'amplitude pour trouver χ au temps $t + \Delta t$ est

$$\langle\chi\,|\,\psi(t + \Delta t)\rangle = \langle\chi\,|\,U(t + \Delta t, t)\,|\,\psi(t)\rangle. \tag{8.32}$$

Comme nous ne sommes pas encore très fort dans ces raisonnements abstraits, projetons nos amplitudes dans une représentation bien définie. Si nous multiplions les deux côtés de l'Eq. (8.31) par $\langle i|$, nous obtenons

$$\langle i\,|\,\psi(t + \Delta t)\rangle = \langle i\,|\,U(t + \Delta t, t)\,|\,\psi(t)\rangle. \tag{8.33}$$

Nous pouvons aussi décomposer $|\psi(t)\rangle$ sur les états de base et écrire

$$\langle i\,|\,\psi(t + \Delta t)\rangle = \sum_j \langle i\,|\,U(t + \Delta t, t)\,|\,j\rangle\langle j\,|\,\psi(t)\rangle. \tag{8.34}$$

Nous pouvons comprendre l'Eq. (8.34) de la façon suivante. Si nous appelons $C_i(t) = \langle i|\psi(t)\rangle$ l'amplitude pour être dans l'état de base i au temps t, nous pouvons étudier la variation de cette amplitude (qui, souvenez-vous-en, n'est qu'un *nombre*!) au cours du temps. Chaque C_i devient

une fonction de t. Nous avons aussi de l'information sur la façon dont les amplitudes C_i varient avec le temps. A $(t + \Delta t)$, chaque amplitude est proportionnelle *à toutes les autres* amplitudes en t, multipliées par un ensemble de coefficients. Appelons U_{ij} la matrice U, ce par quoi nous entendons

$$U_{ij} = \langle i \mid U \mid j \rangle.$$

Nous pouvons alors écrire l'Eq. (8.34) comme

$$C_i(t + \Delta t) = \sum_j U_{ij}(t + \Delta t, t) C_j(t). \tag{8.35}$$

Ceci donne une idée de ce que va être la dynamique de la mécanique quantique.

Jusqu'ici nous ne savons pas grand-chose sur les U_{ij}, sauf ceci: nous savons que si Δt tend vers 0, il ne se passe rien – nous devons obtenir exactement l'état original. Donc U_{ii} tend vers 1 et $U_{ij} \to 0$, si $i \neq j$. En d'autres termes, $U_{ij} \to \delta_{ij}$ pour $\Delta t \to 0$. Nous pouvons aussi supposer que, pour de petits Δt, chacun des coefficients U_{ij} doit différer de δ_{ij} par une quantité proportionnelle à Δt; nous écrivons donc

$$U_{ij} = \delta_{ij} + K_{ij} \Delta t. \tag{8.36}$$

Cependant, on a l'habitude de sortir des coefficients K_{ij} un facteur $(-i/\hbar)$*, pour des raisons historiques entre autres; on préfère écrire

$$U_{ij}(t + \Delta t, t) = \delta_{ij} - \frac{i}{\hbar} H_{ij}(t) \Delta t. \tag{8.37}$$

C'est bien entendu la même Eq. que (8.36) et, si vous voulez, elle ne fait que définir les coefficients $H_{ij}(t)$. Les termes H_{ij} sont simplement les dérivées par rapport à t_2 des coefficients $U_{ij}(t_2, t_1)$ évalués à $t_2 = t_1 = t$.

En employant cette forme pour U dans l'Eq. (8.35), nous avons

$$C_i(t + \Delta t) = \sum_j \left[\delta_{ij} - \frac{i}{\hbar} H_{ij}(t) \Delta t \right] C_j(t). \tag{8.38}$$

En prenant la somme sur le terme δ_{ij}, nous obtenons juste $C_i(t)$ que nous pouvons faire passer dans l'autre membre de l'équation. En divisant alors par Δt, nous reconnaissons une dérivée

$$\frac{C_i(t + \Delta t) - C_i(t)}{\Delta t} = -\frac{i}{\hbar} \sum_j H_{ij}(t) C_j(t)$$

ou

$$i\hbar \frac{dC_i(t)}{dt} = \sum_j H_{ij}(t) C_j(t). \tag{8.39}$$

Vous vous rappelez que $C_i(t)$ est l'amplitude $\langle i \mid \psi \rangle$ pour trouver l'état ψ dans l'un des états de base i (au temps t). L'Eq. (8.39) nous dit donc comment chacun des coefficients

* Nous avons un petit ennui ici avec nos notations. Dans le facteur $(-i/\hbar)$, le i signifie l'unité imaginaire $\sqrt{-1}$, et *non pas* l'*indice i* qui désigne le *i*ème état de base! Nous espérons que vous ne trouverez pas cela trop déroutant.

$\langle i|\psi\rangle$ varie dans le temps. Mais c'est la même chose que de dire que l'Eq. (8.39) nous donne la façon dont l'état ψ varie dans le temps, puisque nous décrivons ψ en fonction des amplitudes $\langle i|\psi\rangle$. La variation de ψ dans le temps est décrite en fonction de la matrice H_{ij}, qui doit évidemment inclure tout ce que nous faisons au système pour le faire changer. Si nous connaissons les H_{ij} – qui contiennent la physique du problème et peuvent, en général, dépendre du temps, – nous avons une description complète du comportement du système dans le temps. L'Eq. (8.39) est alors la loi quantique de la dynamique du monde.

(Nous devons ajouter que nous prendrons toujours un ensemble d'états de base qui sont fixes et qui ne varient pas dans le temps. Il y a des gens qui utilisent des états de base qui varient aussi. Mais c'est la même chose que d'utiliser un système de coordonnées tournant et nous ne voulons pas entrer dans de telles complications.)

8-5 La matrice hamiltonienne

L'idée, alors, est que pour décrire le monde quantique, il nous faut choisir un ensemble d'états de base i et écrire les lois de la physique en donnant les coefficients de la matrice H_{ij}. Nous avons alors tout ce qu'il nous faut – nous pouvons répondre à n'importe quelle question sur ce qui va se passer. Nous devons donc apprendre quelles sont les règles pour trouver les H_{ij} qui correspondent à une situation physique donnée – à un champ magnétique, ou à un champ électrique, etc. Et c'est là le plus difficile. Par exemple, pour les nouvelles particules étranges, nous n'avons aucune idée du H_{ij} qu'il faut employer. Autrement dit, personne ne connaît le H_{ij} complet pour le monde entier. (Une partie de la difficulté vient de ce que l'on peut difficilement espérer découvrir le H_{ij} quand on ne sait même pas quels sont les états de base!) Nous avons d'excellentes approximations pour les phénomènes non relativistes et pour quelques autres cas spéciaux. En particulier, nous connaissons les formes dont on a besoin pour décrire les mouvements des électrons dans les atomes – c'est-à-dire pour décrire la chimie. Mais nous ne connaissons pas le vrai H_{ij} complet pour l'univers tout entier.

Les coefficients H_{ij} sont appelés « *la matrice hamiltonienne* » ou, en bref, le *hamiltonien*. (Comment Hamilton, qui travaillait en l'année 1830, a pu donner son nom à une matrice de la mécanique quantique est toute une histoire.) Il serait mieux de l'appeler la *matrice d'énergie*, pour des raisons qui deviendront apparentes au fur et à mesure que nous l'emploierons. *Le* problème est donc: trouvez votre hamiltonien!

Le hamiltonien a une propriété qui peut être déduite immédiatement, à savoir

$$H_{ij}^* = H_{ji}. \tag{8.40}$$

Ceci vient de la condition que la probabilité totale pour qu'un système soit dans un état quelconque ne change pas. Si vous commencez avec une particule – un objet ou le monde entier – vous l'avez encore après tout intervalle de temps. La probabilité totale de le trouver quelque part est

$$\sum_i |C_i(t)|^2,$$

qui ne doit pas changer au cours du temps. Pour que ceci soit vrai quel que soit l'état de départ ϕ, il faut que l'Eq. (8.40) soit vraie.

Comme premier exemple, considérons la situation dans laquelle les conditions physiques ne changent pas avec le temps; nous voulons dire les conditions physiques *extérieures*, de sorte que H est indépendant du temps. Il n'y a personne qui branche ou débranche des électro-aimants. Nous choisissons aussi un système qui peut être décrit avec un seul état de base; c'est une approximation que nous pourrions faire pour un atome d'hydrogène au repos, ou pour quelque chose de semblable. L'Eq. (8.39) dit alors que

$$i\hbar \frac{dC_1}{dt} = H_{11}C_1. \tag{8.41}$$

Une seule équation et c'est tout! Et si H est constant, cette équation différentielle se résout facilement pour donner

$$C_1 = (\text{const})e^{-(i/\hbar)H_{11}t}. \tag{8.42}$$

Ceci donne la dépendance dans le temps d'un état d'énergie définie $E = H_{11}$. Vous voyez pourquoi H_{ij} devrait être appelée la matrice d'énergie. C'est une généralisation de l'énergie pour des situations complexes.

Ensuite, pour comprendre un peu mieux ce que signifie l'équation, nous considérons un système qui a deux états de base. L'Eq. (8.39) se lit alors

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dC_1}{dt} &= H_{11}C_1 + H_{12}C_2, \\ i\hbar \frac{dC_2}{dt} &= H_{21}C_1 + H_{22}C_2. \end{aligned} \tag{8.43}$$

De nouveau, si les H sont indépendants du temps, vous pouvez facilement résoudre ces équations. Nous vous laissons essayer de le faire pour vous amuser, nous y reviendrons et nous les résoudrons plus tard. Oui, vous pouvez résoudre les problèmes de mécanique quantique sans connaître les H, tant qu'ils sont indépendants du temps.

8-6 La molécule d'ammoniac

Nous voulons vous montrer maintenant comment on peut utiliser l'équation dynamique de la mécanique quantique pour décrire des conditions physiques particulières. Nous avons choisi un exemple simple et intéressant dans lequel, en essayant de deviner raisonnablement le hamiltonien, nous pouvons calculer quelques résultats importants – et ayant même une valeur pratique. Nous allons prendre une situation que l'on peut décrire par deux états: la molécule d'ammoniac.

La molécule d'ammoniac a un atome d'azote et trois atomes d'hydrogène disposés dans un plan sous l'azote, si bien que la molécule a la forme d'une pyramide, comme sur le dessin de la Fig. 8-1 (a). Cette molécule, comme toute autre, a un nombre infini d'états. Elle peut tourner autour de n'importe quel axe; elle peut se déplacer dans n'importe quelle direction; elle peut vibrer, etc. etc. Par conséquent, ce n'est pas du tout un système à deux états. Mais nous allons faire l'approximation que tous les autres états restent fixes, car ils n'interviennent pas dans ce qui nous intéresse pour l'instant. Nous considérerons que la molécule est juste en train de tourner autour de son axe de symétrie (comme le montre la figure), qu'elle a une impulsion nulle et qu'elle vibre aussi peu que possible. Cela définit toutes ses caractéristiques sauf une: *il y a encore*

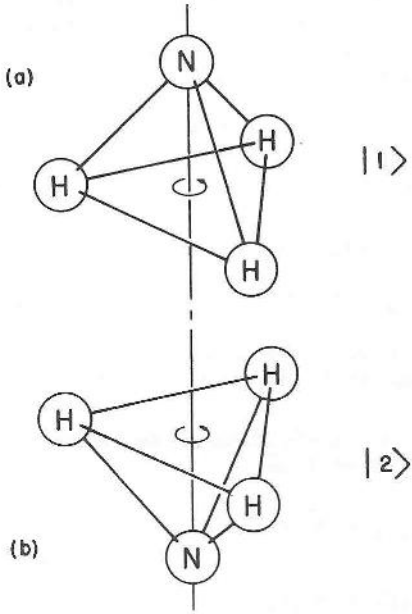


Fig. 8-1. Les deux dispositions géométriques équivalentes de la molécule d'ammoniac.

les deux positions possibles de l'atome d'azote – l'azote peut être d'un côté ou de l'autre du plan des atomes d'hydrogène, comme le montre la Fig. 8-1 (a) et (b). Nous allons donc discuter cette molécule comme si c'était un système à deux états. Cela signifie qu'il n'y a que deux états dont nous allons nous soucier, tout le reste sera supposé ne pas changer. Vous voyez, même si nous savons que la molécule tourne avec un certain moment cinétique autour de l'axe et si nous savons qu'elle se déplace avec une certaine impulsion et qu'elle vibre d'une certaine façon, il y a encore deux états possibles. Nous dirons que la molécule est dans l'état $|1\rangle$ lorsque l'azote est en haut, comme dans la Fig. 8-1 (a) et qu'elle est dans l'état $|2\rangle$ quand l'azote est en bas comme dans (b). Les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ seront pris comme états de base pour notre analyse du comportement de la molécule d'ammoniac. A tout instant, l'état réel $|\psi\rangle$ de la molécule peut être représenté en donnant $C_1 = \langle 1|\psi\rangle$, l'amplitude pour être dans l'état $|1\rangle$, et $C_2 = \langle 2|\psi\rangle$, l'amplitude pour être dans l'état $|2\rangle$. Alors, en utilisant l'Eq. (8.8), nous pouvons écrire le vecteur d'état $|\psi\rangle$ comme

$$|\psi\rangle = |1\rangle\langle 1|\psi\rangle + |2\rangle\langle 2|\psi\rangle$$

ou

$$|\psi\rangle = |1\rangle C_1 + |2\rangle C_2. \tag{8.44}$$

Maintenant, le fait intéressant est que si la molécule est dans un certain état à un moment donné, elle *n'est pas* dans le même état un instant plus tard. Les deux coefficients C changeront avec le temps suivant l'Eq. (8.43) – valable pour tout système à deux états. Supposez par exemple, que vous ayez fait une

observation – ou que vous ayez fait une certaine sélection des molécules – et que vous sachiez que la molécule était *initialement* dans l'état $|1\rangle$. Un instant plus tard, il y a une certaine chance pour qu'on la trouve dans l'état $|2\rangle$. Pour trouver ce qu'est cette chance nous devons résoudre l'équation différentielle qui nous dit comment les amplitudes changent avec le temps.

Le seul ennui est que nous ne savons pas quoi prendre pour les coefficients H dans l'Eq. (8.43). Il y a cependant certaines choses que nous *pouvons* affirmer. Supposez qu'il n'y ait aucune chance pour que la molécule puisse jamais aller dans l'état $|2\rangle$, une fois qu'elle est dans l'état $|1\rangle$, et réciproquement. Alors, H_{12} et H_{21} seraient tous les deux zéro, et l'Eq. (8.43) serait

$$i\hbar \frac{dC_1}{dt} = H_{11}C_1, \qquad i\hbar \frac{dC_2}{dt} = H_{22}C_2.$$

Nous pouvons résoudre ces deux équations facilement; nous obtenons

$$C_1 = (\text{cónst})e^{-(i/\hbar)H_{11}t}, \qquad C_2 = (\text{const})e^{-(i/\hbar)H_{22}t}. \tag{8.45}$$

Ce sont là les amplitudes pour des états stationnaires d'énergie $E_1 = H_{11}$ et $E_2 = H_{22}$. Nous remarquons cependant que pour la molécule d'ammoniac, les deux états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ ont une certaine symétrie. Si la nature est un tant soit peu raisonnable, les deux éléments de matrice H_{11} et H_{22} doivent être égaux. Nous les appelerons tous les deux E_0, car ils correspondent à l'énergie que les états auraient si H_{12} et H_{21} étaient zéro. Mais les Eq. (8.45) ne nous disent pas ce que fait en réalité l'atome d'ammoniac. Il se trouve que l'azote peut passer à travers les trois hydrogènes et basculer de l'autre côté. C'est très difficile; il faut beaucoup d'énergie pour franchir la première moitié du chemin. Comment l'azote peut-il faire s'il n'a pas assez d'énergie? Il y a une *certaine* amplitude pour qu'il *pénètre* la barrière d'énergie. Il est possible, en mécanique quantique de se faufiler rapidement à travers une région illégale du point de vue de l'énergie. Par conséquent, il y a une certaine amplitude, petite, pour qu'une molécule qui part en $|1\rangle$ passe dans l'état $|2\rangle$. Les coefficients H_{12} et H_{21} ne sont pas vraiment zéro. A nouveau, par symétrie, ils doivent être tous les deux égaux, au moins en module. En fait, nous savons déjà que de façon générale H_{ji} doit être égal au complexe conjugué de H_{ji}, si bien qu'ils ne peuvent différer que d'une phase. Il se trouve, comme vous le verrez, que nous pouvons les prendre égaux sans perdre de généralité. Il sera commode, plus tard, de les avoir pris égaux à un nombre négatif; nous prenons $H_{12} = H_{21} = -A$. Nous avons alors la paire d'équations suivante:

$$i\hbar \frac{dC_1}{dt} = E_0C_1 - AC_2, \tag{8.46}$$

$$i\hbar \frac{dC_2}{dt} = E_0C_2 - AC_1. \tag{8.47}$$

Ces équations sont très simples et peuvent être résolues de plusieurs façons différentes. Une façon commode est la suivante. En prenant la somme des deux, nous obtenons

$$i\hbar \frac{d}{dt}(C_1 + C_2) = (E_0 - A)(C_1 + C_2),$$

dont la solution est

$$C_1 + C_2 = ae^{-(i/\hbar)(E_0-A)t}. \tag{8.48}$$

Ensuite, en prenant la différence de (8.46) et de (8.47), nous trouvons que

$$i\hbar \frac{d}{dt}(C_1 - C_2) = (E_0 + A)(C_1 - C_2),$$

ce qui donne

$$C_1 - C_2 = be^{-(i/\hbar)(E_0+A)t}. \tag{8.49}$$

Nous avons appelé a et b les deux constantes d'intégration; bien entendu, il faut les choisir de façon à obtenir les conditions initiales de chaque problème particulier. Maintenant, en ajoutant et en soustrayant (8.48) et (8.49) nous obtenons C_1 et C_2:

$$C_1(t) = \frac{a}{2} e^{-(i/\hbar)(E_0-A)t} + \frac{b}{2} e^{-(i/\hbar)(E_0+A)t}, \tag{8.50}$$

$$C_2(t) = \frac{a}{2} e^{-(i/\hbar)(E_0-A)t} - \frac{b}{2} e^{-(i/\hbar)(E_0+A)t}. \tag{8.51}$$

Ce sont des équations similaires, sauf pour le signe du second terme.

Nous avons les solutions; mais que veulent-elles dire? (La difficulté avec la mécanique quantique n'est pas de résoudre les équations mais de comprendre ce que leurs solutions signifient!) D'abord, remarquez que si $b = 0$, les deux termes ont la même fréquence $\omega = (E_0 - A)/\hbar$. Si tout varie avec la même fréquence, cela veut dire que le système est dans un état d'énergie bien définie – ici, l'énergie est $(E_0 - A)$. Il y a donc un état stationnaire d'énergie pour lequel les deux amplitudes C_1 et C_2 sont égales. Nous trouvons que *la molécule d'ammoniac a une énergie définie* $(E_0 - A)$ si les amplitudes pour que l'atome d'azote soit « en haut » ou « en bas » sont égales.

Il y a un autre état stationnaire possible si $a = 0$; les deux amplitudes ont alors la fréquence $(E_0 + A)/\hbar$. Il y a donc un autre état d'énergie définie $(E_0 + A)$ si les deux amplitudes sont égales mais de signes opposés; $C_2 = -C_1$. Ce sont les seuls états d'énergie définie. Nous discuterons les états de la molécule d'ammoniac avec plus de détails au chapitre suivant; nous ne mentionnerons ici que quelques points.

Nous concluons que, *du fait* qu'il y a une certaine chance pour que l'atome d'azote passe d'une position dans l'autre, l'énergie de la molécule n'est pas exactement E_0, comme nous aurions pu l'attendre, mais il y a *deux* niveaux d'énergie $(E_0 + A)$ et $(E_0 - A)$. Chacun des états possibles de la molécule, quelle que soit son énergie, est « divisé »* en deux niveaux. Nous disons *chacun* des états car, vous vous en souvenez, nous avons choisi un état particulier de rotation, une énergie interne, etc. Pour chaque état possible de ce genre il y a un doublet de niveaux d'énergie dû au « flip-flop » de la molécule.

Posons-nous maintenant la question suivante sur la molécule d'ammoniac. Supposez qu'à $t = 0$, nous *sachions* que la molécule se trouve dans l'état $|1\rangle$, ou, en d'autres termes, que $C_1(0) = 1$ et $C_2(0) = 0$. Quelle est la probabilité pour que l'on trouve la molécule dans l'état $|2\rangle$ au temps t? ou bien sera-t-elle encore dans l'état 1 au temps t? Notre état initial nous donne ce que valent a et b dans les Eq. (8.50) et (8.51). En faisant $t = 0$, nous avons

$$C_1(0) = \frac{a+b}{2} = 1, \qquad C_2(0) = \frac{a-b}{2} = 0.$$

* N.d.T.: « to split » = littéralement « fendre ». En français, on utilise couramment « divisé »; nous emploierons aussi le verbe « cliver », plus imagé et plus correct s'il y a plus de deux sous-niveaux.

Clairement, $a = b = 1$. En mettant ces valeurs dans les formules pour $C_1(t)$ et $C_2(t)$ et en réarrangeant les termes, nous avons

$$C_1(t) = e^{-(i/\hbar)E_0 t}\left(\frac{e^{(i/\hbar)At} + e^{-(i/\hbar)At}}{2}\right),$$

$$C_2(t) = e^{-(i/\hbar)E_0 t}\left(\frac{e^{(i/\hbar)At} - e^{-(i/\hbar)At}}{2}\right).$$

Nous pouvons les récrire comme

$$C_1(t) = e^{-(i/\hbar)E_0 t}\cos\frac{At}{\hbar}, \tag{8.52}$$

$$C_2(t) = ie^{-(i/\hbar)E_0 t}\sin\frac{At}{\hbar}. \tag{8.53}$$

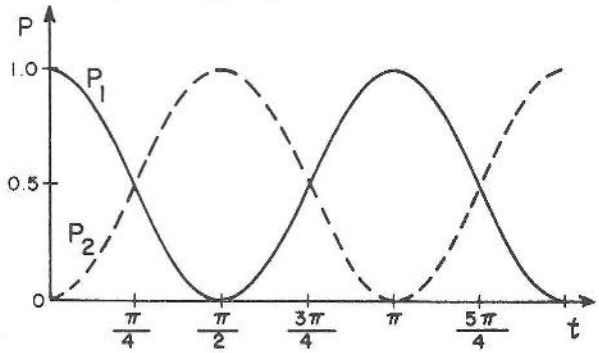
Les deux amplitudes ont une grandeur qui varie harmoniquement dans le temps.

La probabilité pour que la molécule soit trouvée dans l'état $|2\rangle$ au temps t est le carré du module de $C_2(t)$:

$$|C_2(t)|^2 = \sin^2\frac{At}{\hbar}. \tag{8.54}$$

La probabilité part de zéro (comme il se doit), monte jusqu'à un, et oscille ensuite entre zéro et un, comme le montre la courbe P_2 de la Fig. 8-2. La probabilité pour être dans l'état $|1\rangle$ ne reste évidemment pas l'unité. Elle « se vide » dans le deuxième état jusqu'à ce que la probabilité de trouver la molécule dans le premier état soit zéro, comme le montre la courbe P_1 de la Fig. 8-2. La probabilité va et vient entre les deux.

Nous avons vu, il y a longtemps, ce qui se passe lorsque nous avons deux pendules identiques faiblement couplés. (Voir chapitre 49, Vol. I.) Si nous déplaçons l'un d'eux et si nous le laissons partir,



Unité: $\frac{\hbar}{A}$

Fig. 8-2. La probabilité P_1 pour trouver dans l'état $|1\rangle$ en t une molécule d'ammoniac qui était dans l'état $|1\rangle$ à $t = 0$. La probabilité P_2 pour la trouver dans l'état $|2\rangle$.

il se balance, et progressivement l'autre commence à se balancer. Très vite, le deuxième pendule prend toute l'énergie. Alors, le processus se renverse, et le pendule numéro un prend toute l'énergie. C'est exactement le même genre de choses. La vitesse à laquelle l'énergie est échangée de l'un à l'autre dépend du couplage entre les deux pendules – c'est-à-dire du taux de la fuite d'« oscillation » de l'un vers l'autre. Également, vous vous en souvenez, il y a deux types de mouvements particuliers de deux pendules – chacun ayant une fréquence définie – que nous appelons les modes fondamentaux. Si nous déplaçons les deux pendules à la fois, ils se balancent ensemble à une même fréquence. Par ailleurs, si nous déplaçons l'un d'une façon et l'autre d'une autre façon, il y a un autre mode stationnaire également avec une fréquence définie.

Eh bien, nous avons ici une situation similaire – l'ammoniac est mathématiquement semblable à une paire de pendules. Les deux fréquences, quand ils oscillent ensemble, ou quand ils oscillent en opposition, sont $(E_0 + A)\hbar$ et $(E_0 - A)\hbar$.

L'analogie avec des pendules n'est pas beaucoup plus profonde que le fait que deux équations identiques ont des solutions identiques. Les équations linéaires (8.39) donnant les amplitudes sont tout à fait semblables aux équations linéaires d'oscillateurs harmoniques. (En fait, c'est là la raison qui explique le succès de notre théorie classique de l'index de réfraction, dans laquelle nous avons remplacé l'atome quantique par un oscillateur harmonique, alors que, classiquement, ceci n'est pas une vue raisonnable du mouvement des électrons autour du noyau.) Si vous tirez l'azote d'un côté, vous obtenez une superposition de ces deux fréquences, et vous obtenez une sorte de *battement*, parce que le système n'est pas dans l'un des états de fréquence définie. La séparation des niveaux d'énergie de la molécule d'ammoniac est cependant un effet strictement quantique.

La séparation des niveaux d'énergie de la molécule d'ammoniac a d'importantes applications pratiques que nous allons décrire dans le chapitre suivant. Enfin, nous avons un exemple de problème de physique pratique que vous pouvez comprendre avec la mécanique quantique !

9

Le maser à ammoniac

9-1 Les états de la molécule d'ammoniac

9-2 La molécule dans un champ électrique statique

9-3 Transitions dans un champ dépendant du temps

9-4 Transitions à la résonance

9-5 Transitions hors de la résonance

9-6 L'absorption de la lumière

MASER = Amplification des ondes centimétriques par l'émission induite de rayonnement

9-1 Les états de la molécule d'ammoniac

Dans ce chapitre, nous allons discuter l'application de la mécanique quantique à un dispositif pratique, le maser à ammoniac. Vous vous demandez peut-être pourquoi nous interrompons notre développement formel de la mécanique quantique pour traiter un problème particulier, mais vous vous apercevrez que beaucoup des caractéristiques de ce problème particulier sont tout à fait courantes dans la théorie générale de la mécanique quantique et vous apprendrez beaucoup en traitant ce problème en détail. Le maser à ammoniac est un appareil pour engendrer des ondes électromagnétiques et dont le fonctionnement est basé sur les propriétés de la molécule d'ammoniac, que nous avons discutée rapidement dans le dernier chapitre. Nous commençons en résumant ce que nous avons trouvé.

La molécule d'ammoniac a de nombreux états, mais nous la considérons comme un système à deux états, en ne discutant que ce qui se passe lorsque la molécule est dans un état de rotation ou de translation quelconque. Un modèle physique pour ces deux états peut être visualisé de la façon suivante. Si l'on considère la molécule d'ammoniac comme tournant autour d'un axe passant à travers l'atome d'azote et perpendiculaire au plan des atomes d'hydrogène, comme le montre la Fig. 9-1, il y a deux états possibles – l'azote peut être d'un côté ou de l'autre du plan des atomes d'hydrogène. Nous appelons ces deux états $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Nous les prenons comme états de base pour notre analyse du comportement de la molécule d'ammoniac.

Dans un système à deux états de base, tout état $|\psi\rangle$ du système peut toujours être décrit comme une combinaison linéaire des deux états de base; c'est-à-dire qu'il y a une certaine amplitude C_1 pour qu'il soit dans l'un des états de base et une amplitude C_2 pour qu'il soit dans

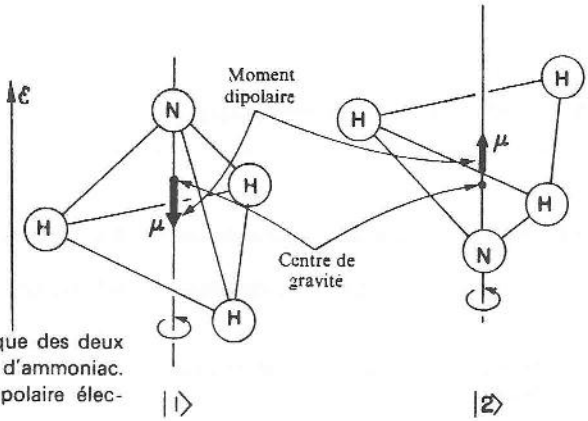


Fig. 9-1. Un modèle physique des deux états de base de la molécule d'ammoniac. Ces états ont un moment dipolaire électrique μ.

l'autre. Nous pouvons écrire son vecteur d'état

$$|\psi\rangle = |1\rangle C_1 + |2\rangle C_2, \tag{9.1}$$

où

$$C_1 = \langle 1|\psi\rangle \qquad \text{et} \qquad C_2 = \langle 2|\psi\rangle.$$

Ces deux amplitudes changent au cours du temps suivant l'équation du hamiltonien, Eq. (8.43). En utilisant la symétrie des deux états de la molécule d'ammoniac, nous posons $H_{11} = H_{22} = E_0$ et $H_{12} = H_{21} = -A$, et nous obtenons la solution [voir les Eq. (8.50) et (8.51)]

$$C_1 = \frac{a}{2}\, e^{-(i/\hbar)(E_0-A)t} + \frac{b}{2}\, e^{-(i/\hbar)(E_0+A)t}, \tag{9.2}$$

$$C_2 = \frac{a}{2}\, e^{-(i/\hbar)(E_0-A)t} - \frac{b}{2}\, e^{-(i/\hbar)(E_0+A)t}. \tag{9.3}$$

Nous allons maintenant examiner de près ces solutions générales. Supposons que la molécule était initialement dans un état $|\psi_{II}\rangle$ pour lequel le coefficient b valait zéro. Alors, à $t = 0$, les amplitudes pour être dans les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ sont identiques et elles le restent au cours du temps. Leurs phases varient toutes les deux de la même façon – avec la fréquence $(E_0 - A)/\hbar$. De même, si nous placions la molécule dans un état $|\psi_I\rangle$ pour lequel a vaut zéro, l'amplitude C_2 serait moins C_1 et cette relation resterait vraie tout le temps. Les deux amplitudes varieraient au cours du temps avec la fréquence $(E_0 + A)/\hbar$. Ce sont là les deux seules possibilités d'états pour lesquelles la relation entre C_1 et C_2 est indépendante du temps.

Nous avons trouvé deux solutions particulières dans lesquelles les deux amplitudes *ne changent pas en module* et, de plus, ont des phases qui varient à la même fréquence. Ce sont des *états stationnaires*, tels que nous les avons définis dans la section 7-1, c'est-à-dire que ce sont des *états d'énergie définie*. L'état $|\psi_{II}\rangle$ a l'énergie $E_{II} = E_0 - A$,

et l'état $|\psi_I\rangle$ a l'énergie $E_I = E_0 + A$. Ce sont les deux seuls états stationnaires qui existent, et nous avons donc trouvé que la molécule a deux niveaux d'énergie, avec une différence d'énergie $2A$. (Nous voulons dire, évidemment, deux niveaux d'énergie pour chacun des états de rotation ou de vibration que nous avons définis dans nos hypothèses initiales.)*

Si nous n'avions pas tenu compte de la possibilité que l'azote bascule d'un côté et de l'autre, nous aurions pris A égal à zéro et les deux niveaux d'énergie auraient été confondus à l'énergie E_0. Les niveaux réels ne sont pas ainsi, leur énergie *moyenne* est E_0, mais ils sont séparés de $\pm A$ de chaque côté, ce qui donne une séparation de $2A$ entre les énergies des deux états. Comme A est en fait très petit, la différence en énergie est aussi très petite.

Pour exciter un *électron* à l'intérieur d'un atome, il faut des énergies relativement très élevées – correspondant à des photons des domaines optique ou ultraviolet. Pour exciter les *vibrations* des molécules il faut des vibrations dans l'infrarouge. Si vous considérez l'excitation des *rotations*, la différence d'énergie entre les états correspond à des photons dans l'infrarouge lointain. Mais la différence d'énergie $2A$ est encore plus petite que toutes celles-ci, et est en fait en dessous de l'infrarouge et en plein dans la région des ondes centimétriques. Expérimentalement, on a trouvé qu'il y a une paire de niveaux d'énergie séparés de 10^{-4} électrons volts – correspondant à une fréquence de 24.000 mégacycles. Cela signifie évidemment que $2A = hf$, avec $f = 24.000$ mégacycles (ce qui correspond à une longueur d'onde de 1,25 cm). Nous avons donc ici une molécule qui a une transition qui n'émet pas de lumière au sens ordinaire, mais qui émet des ondes centimétriques.

Pour ce qui suit, nous avons besoin de décrire un peu mieux ces deux états d'énergie définie. Supposons que nous construisions une amplitude C_{II} en prenant la somme des deux nombres C_1 et C_2:

$$C_{II} = C_1 + C_2 = \langle 1 \mid \Phi\rangle + \langle 2 \mid \Phi\rangle. \tag{9.4}$$

Qu'est-ce que cela voudrait dire? Eh bien, ceci n'est autre que l'amplitude pour trouver l'état $|\phi\rangle$ dans un nouvel état $|II\rangle$ dans lequel les amplitudes des états de base originels sont égales. Autrement dit, en écrivant $C_{II} = \langle II|\phi\rangle$, nous pouvons supprimer le $|\phi\rangle$ de l'Eq. (9.4), puisque celle-ci est vraie pour tout ϕ, et nous obtenons

$$\langle II| = \langle 1| + \langle 2|,$$

ce qui signifie la même chose que

$$|II\rangle = |1\rangle + |2\rangle. \tag{9.5}$$

L'amplitude pour que l'état $|II\rangle$ soit dans l'état $|I\rangle$ est

$$\langle I \mid II\rangle = \langle I \mid 1\rangle + \langle I \mid 2\rangle,$$

ce qui vaut 1, évidemment, puisque $|1\rangle$ et $|2\rangle$ sont des états de base. L'amplitude pour

* Il est utile dans ce qui suit – si vous le lisez à haute voix ou si vous en discutez avec quelqu'un d'autre – d'avoir une façon commode de distinguer entre les chiffres arabes 1 et 2, et les chiffres romains I et II. Nous trouvons commode de réserver les noms « un » et « deux » pour les chiffres arabes, et d'appeler I et II par les noms « eins » et « zwei » (quoique « unus » et « duo » soient peut-être plus logiques!).

que l'état $|II\rangle$ soit dans l'état $|2\rangle$ est aussi 1, si bien que l'état $|II\rangle$ a des amplitudes égales pour être dans les deux états de base $|1\rangle$ et $|2\rangle$.

Nous avons cependant un petit ennui. La probabilité totale qu'a l'état $|II\rangle$ d'être *dans l'un ou l'autre* des états de base est supérieure à un. Cependant, cela signifie simplement que le vecteur d'état n'est pas « normalisé ». Nous pouvons arranger cela en nous rappelant que nous devrions avoir $\langle II|II\rangle = 1$, pour tout état. En utilisant la relation générale

$$\langle \chi \mid \Phi \rangle = \sum_i \langle \chi \mid i \rangle \langle i \mid \Phi \rangle,$$

en prenant l'état II pour χ et ϕ, et en prenant la somme sur les états de base $|1\rangle$ et $|2\rangle$, nous obtenons

$$\langle II \mid II \rangle = \langle II \mid 1 \rangle \langle 1 \mid II \rangle + \langle II \mid 2 \rangle \langle 2 \mid II \rangle.$$

Ceci sera égal à un, comme il se doit, si nous remplaçons notre définition de C_{II} – dans l'Eq. (9.4) – par

$$C_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}} [C_1 + C_2].$$

De la même façon nous pouvons construire une amplitude

$$C_I = \frac{1}{\sqrt{2}} [C_1 - C_2],$$

ou

$$C_I = \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle 1 \mid \Phi \rangle - \langle 2 \mid \Phi \rangle]. \tag{9.6}$$

Cette amplitude est la projection de l'état $|\phi\rangle$ sur un nouvel état $|I\rangle$ qui a des amplitudes opposées pour être dans les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Précisément, l'Eq. (9.6) signifie la même chose que

$$\langle I | = \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle 1 | - \langle 2 |],$$

ou

$$| I \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [| 1 \rangle - | 2 \rangle], \tag{9.7}$$

d'où il découle que

$$\langle I \mid I \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} = -\langle 2 \mid I \rangle \cdot$$

Maintenant, la raison pour laquelle nous avons fait tout cela est que les états $|I\rangle$ et $|II\rangle$ *peuvent être pris comme un nouvel ensemble d'états de base*, ce qui est particulièrement commode pour décrire les états stationnaires de la molécule d'ammoniac. Vous vous rappelez que la condition nécessaire pour un ensemble d'états de base est

$$\langle i \mid j \rangle = \delta_{ij}.$$

Nous avons déjà tout défini de façon que

$$\langle I \mid I \rangle = \langle II \mid II \rangle = 1.$$

Vous pouvez montrer facilement, à partir des Eq. (9.5) et (9.7), que

$$\langle I \mid II \rangle = \langle II \mid I \rangle = 0.$$

Les amplitudes $C_I = \langle I | \phi \rangle$ et $C_{II} = \langle II | \phi \rangle$, pour qu'un état ϕ quelconque soit dans l'un de nos nouveaux états de base $|I\rangle$ et $|II\rangle$, doivent aussi satisfaire une équation hamiltonienne de la forme (8.39). En fait, si nous soustrayons simplement les deux Eq. (9.2) et (9.3) et si nous différencions par rapport à t, nous voyons que

$$i\hbar \frac{dC_I}{dt} = (E_0 + A)C_I = E_I C_I. \tag{9.8}$$

Et, en prenant la somme des Eq. (9.2) et (9.3), nous voyons que

$$i\hbar \frac{dC_{II}}{dt} = (E_0 - A)C_{II} = E_{II} C_{II}. \tag{9.9}$$

En utilisant $|I\rangle$ et $|II\rangle$ comme états de base, la matrice du hamiltonien a la forme simple

$$H_{I,I} = E_I, \qquad H_{I,II} = 0,$$
$$H_{I,II} = 0, \qquad H_{II,II} = E_{II}.$$

Notez que chacune des Eq. (9.8) et (9.9) a exactement la même allure que l'équation pour un système à un seul état, que nous avions trouvée dans la section 8-6. Leur dépendance dans le temps est donnée par une simple exponentielle correspondant à une seule énergie. Les amplitudes pour être dans chaque état évoluent indépendamment au cours du temps.

Les deux états stationnaires $|\psi_I\rangle$ et $|\psi_{II}\rangle$ que nous avons trouvés ci-dessus sont évidemment des solutions des Eq. (9.8) et (9.9). L'état $|\psi_I\rangle$ (pour lequel $C_1 = -C_2$) a

$$C_I = e^{-(i/\hbar)(E_0+A)t}, \qquad C_{II} = 0. \tag{9.10}$$

Et l'état $|\psi_{II}\rangle$ (pour lequel $C_1 = C_2$) a

$$C_I = 0, \qquad C_{II} = e^{-(i/\hbar)(E_0-A)t}. \tag{9.11}$$

Rappelez-vous que les amplitudes dans l'Eq. (9.10) sont

$$C_I = \langle I \mid \psi_I \rangle, \qquad \text{et} \qquad C_{II} = \langle II \mid \psi_I \rangle;$$

si bien que l'Eq. (9.10) signifie la même chose que

$$|\psi_I\rangle = |I\rangle\, e^{-(i/\hbar)(E_0+A)t}.$$

Ce qui veut dire que le vecteur d'état de l'état stationnaire $|\psi_I\rangle$ est le même que le vecteur d'état de l'état de base $|I\rangle$, à un facteur exponentiel près, correspondant à l'énergie de

l'état. En fait, à $t = 0$

$$|\psi_I\rangle = |I\rangle;$$

l'état $|I\rangle$ a la même configuration physique que l'état stationnaire d'énergie $E_0 + A$. De la même façon, pour le deuxième état stationnaire, nous avons

$$|\psi_{II}\rangle = |II\rangle\, e^{-(i/\hbar)(E_0 - A)t}.$$

L'état $|II\rangle$ n'est autre que l'état stationnaire d'énergie $E_0 - A$ à $t = 0$. Par conséquent, nos nouveaux états de base $|I\rangle$ et $|II\rangle$ ont physiquement la forme d'états d'énergie définie, lorsqu'on supprime l'exponentielle en t de façon à ce qu'ils soient des états de base ne dépendant pas du temps. (Dans ce qui suit, il sera commode de n'avoir pas à distinguer entre les états stationnaires $|\psi_I\rangle$ et $|\psi_{II}\rangle$ et leurs états de base $|I\rangle$ et $|II\rangle$, puisqu'ils ne diffèrent que par ces facteurs de temps triviaux.)

En résumé, les vecteurs d'état $|I\rangle$ et $|II\rangle$ forment une paire de vecteurs de base qui sont appropriés pour décrire les états d'énergie définie de la molécule d'ammoniac. Ils sont reliés à nos vecteurs de base originaux par

$$|I\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|1\rangle - |2\rangle], \qquad |II\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|1\rangle + |2\rangle]. \tag{9.12}$$

Les amplitudes pour être en $|I\rangle$ et $|II\rangle$ sont reliées à C_1 et C_2 par

$$C_I = \frac{1}{\sqrt{2}}[C_1 - C_2], \qquad C_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}}[C_1 + C_2]. \tag{9.13}$$

Tout état peut être représenté par une combinaison linéaire de $|1\rangle$ et de $|2\rangle$ – avec des coefficients C_1 et C_2 – ou par une combinaison linéaire des états de base d'énergie définie $|I\rangle$ et $|II\rangle$ – avec des coefficients C_I et C_{II}. Donc,

$$|\Phi\rangle = |1\rangle C_1 + |2\rangle C_2$$

ou

$$|\Phi\rangle = |I\rangle C_I + |II\rangle C_{II}.$$

La deuxième expression nous donne l'amplitude pour trouver l'état $|\phi\rangle$ dans un état d'énergie $E_I = E_0 + A$ ou dans un état d'énergie $E_{II} = E_0 - A$.

9-2 La molécule dans un champ électrique statique

Si la molécule d'ammoniac est dans l'un des deux états d'énergie définie et si nous la perturbons avec une fréquence ω telle que $\hbar\omega = E_I - E_{II} = 2A$, le système peut effectuer une transition d'un état à l'autre. Ou bien, s'il est dans l'état supérieur, il peut passer dans l'état inférieur et émettre un photon. Mais, pour induire une telle transition, il faut qu'il y ait une connexion physique entre les deux états – une certaine façon de perturber le système. Il faut qu'il y ait un mécanisme extérieur qui affecte les états, tel qu'un champ magnétique ou un champ électrique. Dans ce cas particulier, les états sont sensibles à un champ

électrique. Nous allons donc étudier maintenant le comportement de la molécule d'ammoniac dans un champ électrique.

Pour discuter le comportement dans un champ électrique, nous allons revenir au système de base original $|1\rangle$ et $|2\rangle$ plutôt que d'utiliser $|I\rangle$ et $|II\rangle$. Supposons qu'il y ait un champ électrique dans une direction perpendiculaire au plan des atomes d'hydrogène. En oubliant pour le moment la possibilité de basculement de l'azote, serait-il vrai que l'énergie de la molécule soit la même pour les deux positions de l'atome d'azote? En général non. Les électrons ont tendance à venir plus près de l'azote que des noyaux d'hydrogène, si bien que les hydrogènes sont légèrement positifs, d'une quantité qui dépend des détails de la distribution des électrons. C'est un problème compliqué que de calculer exactement ce qu'est cette distribution, mais, quoi qu'il en soit, le résultat brut est que la molécule d'ammoniac a un moment dipolaire électrique, comme l'indique la Fig. 9-1. Nous pouvons continuer notre analyse sans connaître en détail la direction et la valeur de ce déplacement de charges. Cependant, pour être cohérent avec les notations des autres auteurs, supposons que le moment dipolaire électrique soit μ, perpendiculaire au plan des atomes d'hydrogène et orienté vers eux.

Maintenant, si l'azote bascule d'un côté à l'autre, le centre de masse ne change pas, mais le moment dipolaire électrique bascule. A cause de ce moment, l'énergie dans un champ électrique $\mathcal{E}$ dépendra de l'orientation moléculaire*. Avec l'hypothèse faite ci-dessus, l'énergie potentielle sera plus grande si l'atome d'azote pointe dans la direction du champ, et plus basse si l'azote est dans la direction opposée; la différence entre les deux énergies sera $2\mu\ \mathcal{E}$.

Jusqu'à ce point de la discussion, nous avons supposé que E_0 et A avaient certaines valeurs sans que nous soyons capables de les calculer. D'après la théorie correcte, il devrait être possible de calculer ces constantes en fonction des positions et des mouvements de tous les noyaux et de tous les électrons. Mais personne ne l'a jamais fait. Un tel système contient dix électrons et quatre noyaux et c'est vraiment un problème trop compliqué. En fait, personne n'en connaît plus sur cette molécule que ce que nous avons dit. Tout ce qu'on peut dire est que, lorsqu'il y a un champ électrique, les énergies des deux états sont différentes, la différence étant proportionnelle au champ électrique. Nous avons appelé le coefficient de proportionnalité 2μ, mais sa valeur doit être déterminée expérimentalement. Nous pouvons dire aussi que la molécule a une amplitude A pour basculer mais ceci doit également être mesuré expérimentalement. Personne ne peut nous donner les valeurs théoriques précises pour μ et A, car les calculs détaillés sont beaucoup trop compliqués.

Lorsque la molécule d'ammoniac est dans un champ électrique, il faut changer notre description. Si nous ignorions l'amplitude pour que la molécule bascule d'une configuration à l'autre, nous attendrions des énergies $(E_0 \pm \mu\mathcal{E})$ pour les deux états $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Suivant la méthode du chapitre précédent, nous prenons

$$H_{11} = E_0 + \mu\mathcal{E}, \qquad H_{22} = E_0 - \mu\mathcal{E}. \tag{9.14}$$

* Nous sommes désolés d'avoir à introduire une nouvelle notation. Comme nous avons utilisé $\mathbf{p}$ et E pour l'impulsion et l'énergie, nous ne voulons pas les utiliser à nouveau pour le moment dipolaire et pour le champ électrique. Rappelez-vous que dans cette section μ est le moment dipolaire *électrique*.

Nous allons également supposer que, pour les champs électriques qui nous intéressent, le champ ne change pas notablement la géométrie de la molécule et, par conséquent, qu'il n'affecte pas l'amplitude pour que l'azote saute d'une position à l'autre. Nous pouvons alors supposer que H_{12} et H_{21} ne sont pas modifiés; si bien que

$$H_{12} = H_{21} = -A. \tag{9.15}$$

Nous devons maintenant résoudre les équations du hamiltonien, Eq. (8.43), avec les nouvelles valeurs pour H_{ij}. Nous pourrions les résoudre comme nous l'avons fait auparavant, mais comme nous aurons souvent l'occasion de vouloir les solutions pour un système à deux états, nous allons résoudre ces équations une fois pour toutes, dans le cas général, pour un H_{ij} quelconque – en supposant seulement qu'il ne change pas avec le temps.

Nous voulons la solution générale d'une paire d'équations hamiltoniennes

$$i\hbar \frac{dC_1}{dt} = H_{11}C_1 + H_{12}C_2, \tag{9.16}$$

$$i\hbar \frac{dC_2}{dt} = H_{21}C_1 + H_{22}C_2. \tag{9.17}$$

Comme ce sont des équations différentielles linéaires à coefficients constants, nous pouvons toujours trouver des solutions qui sont des fonctions exponentielles de la variable t. Nous cherchons d'abord une solution où C_1 et C_2 ont tous les deux la même dépendance dans le temps; nous pouvons utiliser les fonctions d'essai

$$C_1 = a_1 e^{-i\omega t}, \qquad C_2 = a_2 e^{-i\omega t}.$$

Comme une telle solution correspond à un état d'énergie $E = \hbar\omega$, nous pouvons tout aussi bien l'écrire tout de suite

$$C_1 = a_1 e^{-(i/\hbar)Et}, \tag{9.18}$$

$$C_2 = a_2 e^{-(i/\hbar)Et}, \tag{9.19}$$

où E est jusqu'ici inconnu et doit être déterminé de telle façon que les équations différentielles (9.16) et (9.17) soient satisfaites.

Lorsque nous portons C_1 et C_2 de (9.18) et (9.19) dans les équations différentielles (9.16) et (9.17), les dérivées nous donnent juste $-iE/\hbar$ fois C_1 ou C_2, si bien que les côtés gauche se réduisent à EC_1 et EC_2. En supprimant les facteurs exponentiels communs, nous obtenons

$$Ea_1 = H_{11}a_1 + H_{12}a_2, \qquad Ea_2 = H_{21}a_1 + H_{22}a_2.$$

Ou, en réarrangeant les termes,

$$(E - H_{11})a_1 - H_{12}a_2 = 0, \tag{9.20}$$

$$-H_{21}a_1 + (E - H_{22})a_2 = 0. \tag{9.21}$$

Avec un tel ensemble d'équations homogènes algébriques, il n'y a de solution non nulle pour a_1 et a_2 que si le déterminant des coefficients de a_1 et a_2 est nul, c'est-à-dire si

$$\mathrm{Det}\begin{pmatrix} E - H_{11} & -H_{12} \\ -H_{21} & E - H_{22} \end{pmatrix} = 0. \tag{9.22}$$

Cependant, lorsqu'il n'y a que deux équations à deux inconnues nous n'avons pas besoin d'une telle sophistication. Les deux équations (9.20) et (9.21) donnent chacune le rapport des deux coefficients a_1 et a_2, et ces deux rapports doivent être égaux. D'après (9.20) nous avons

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{H_{12}}{E - H_{11}}, \tag{9.23}$$

et d'après (9.21)

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{E - H_{22}}{H_{21}}. \tag{9.24}$$

En égalant ces deux rapports, nous trouvons que E doit satisfaire

$$(E - H_{11})(E - H_{22}) - H_{12}H_{21} = 0.$$

Nous obtiendrions le même résultat en résolvant l'Eq. (9.22). De l'une ou l'autre façon, nous avons une équation quadratique, en E qui a deux solutions:

$$E = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(H_{11} - H_{22})^2}{4} + H_{12}H_{21}}. \tag{9.25}$$

Ce sont les deux valeurs possibles pour l'énergie E. Remarquez que les deux solutions donnent des *nombres réels* pour l'énergie, car H_{11} et H_{22} sont réels, et $H_{12}H_{21}$ est égal à $H_{12}H_{12}^* = |H_{12}|^2$, qui est à la fois réel et positif.

En utilisant la même convention que précédemment, nous appellerons l'énergie supérieure E_I et l'énergie inférieure E_{II}. Nous avons

$$E_I = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} + \sqrt{\frac{(H_{11} - H_{22})^2}{4} + H_{12}H_{21}}, \tag{9.26}$$

$$E_{II} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} - \sqrt{\frac{(H_{11} - H_{22})^2}{4} + H_{12}H_{21}}. \tag{9.27}$$

En employant chacune de ces deux énergies séparément dans les Eq. (9.18) et (9.19), nous obtenons les amplitudes pour les deux états stationnaires (les états d'énergie définie). S'il n'y a pas de perturbation extérieure, un système placé initialement dans l'un de ces états y restera pour toujours – seule sa phase change.

Nous pouvons vérifier nos résultats sur deux cas particuliers. Si $H_{12} = H_{21} = 0$, nous avons $E_I = H_{11}$ et $E_{II} = H_{22}$. Ceci est certainement correct, car alors les Eq. (9.16) et (9.17) ne sont plus couplées et chacune représente un état d'énergie, H_{11} pour l'une et H_{22} pour l'autre.

De plus, si nous posons $H_{11} = H_{22} = E_0$ et $H_{21} = H_{12} = -A$, nous obtenons la solution que nous avions trouvée plus haut :

$$E_I = E_0 + A \qquad \text{et} \qquad E_{II} = E_0 - A.$$

Dans le cas général, les deux solutions E_I et E_{II} correspondent à deux états – que nous pouvons encore appeler les états

$$|\psi_I\rangle = |I\rangle e^{-(i/\hbar)E_I t} \qquad \text{et} \qquad |\psi_{II}\rangle = |II\rangle e^{-(i/\hbar)E_{II} t}.$$

Pour ces états, C_1 et C_2 sont donnés par les Eq. (9.18) et (9.19), où a_1 et a_2 ne sont pas encore déterminés. Leur rapport est donné soit par l'Eq. (9.23) soit par l'Eq. (9.24). Ils doivent également satisfaire une autre condition. Si on sait que le système est dans l'un des états stationnaires, la somme des probabilités de le trouver en $|1\rangle$ ou en $|2\rangle$ doit être égale à un. Il faut que

$$|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1, \tag{9.28}$$

ou, de façon équivalente,

$$|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1. \tag{9.29}$$

Ces conditions ne déterminent pas a_1 et a_2 de façon unique, ils ne sont encore déterminés qu'à une phase arbitraire près – c'est-à-dire à un facteur du genre $e^{i\delta}$ près. Quoiqu'on puisse écrire une solution générale pour les a*, il est en général plus commode de les calculer dans chaque cas particulier.

Revenons maintenant à notre exemple de la molécule d'ammoniac dans un champ électrique. En utilisant les valeurs de H_{11}, H_{22} et H_{12} données par (9.14) et (9.15) nous trouvons, pour les énergies des deux états stationnaires

$$E_I = E_0 + \sqrt{A^2 + \mu^2\mathcal{E}^2}, \qquad E_{II} = E_0 - \sqrt{A^2 + \mu^2\mathcal{E}^2}. \tag{9.30}$$

Sur la Fig. 9-2, sont tracées les courbes de l'énergie en fonction de la force du champ électrique $\mathcal{E}$, pour chacune des énergies. Lorsque le champ électrique est nul, les deux énergies sont évidemment $E_0 \pm A$. Lorsqu'on applique un champ électrique, la séparation entre les deux niveaux augmente. Cette séparation augmente tout d'abord lentement avec $\mathcal{E}$, mais ensuite, elle arrive à devenir proportionnelle à $\mathcal{E}$ (La courbe est une hyperbole.) Pour des champs extrêmement intenses, les énergies sont simplement

$$E_I = E_0 + \mu\mathcal{E} \approx H_{11}, \qquad E_{II} = E_0 - \mu\mathcal{E} = H_{22}. \tag{9.31}$$

Le fait qu'il y ait une amplitude pour que l'azote bascule d'un côté ou de l'autre a peu d'effet lorsque les deux positions ont des énergies très différentes. C'est là un point intéressant sur lequel nous reviendrons plus tard.

---

* Par exemple, l'ensemble suivant constitue une solution acceptable, comme vous pouvez facilement le vérifier.

$$a_1 = \frac{H_{12}}{[(E - H_{11})^2 + H_{12}H_{21}]^{1/2}}, \qquad a_2 = \frac{E - H_{11}}{[(E - H_{11})^2 + H_{12}H_{21}]^{1/2}}.$$

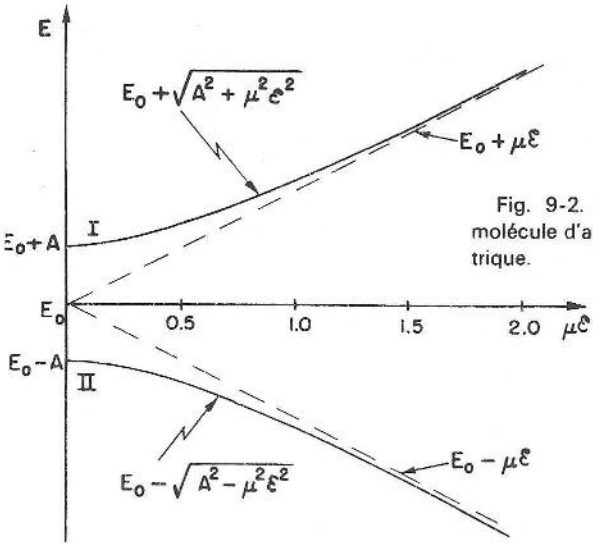


Fig. 9-2. Les niveaux d'énergie de la molécule d'ammoniac dans un champ électrique.

Nous sommes enfin prêts à comprendre le fonctionnement du maser à ammoniac. Le principe en est le suivant. Tout d'abord, nous trouvons un moyen de séparer les molécules dans l'état $|I\rangle$ de celles dans l'état $|II\rangle$*. On envoie alors les molécules qui sont dans l'état d'énergie le plus élevé, $|I\rangle$, dans une cavité dont la fréquence de résonance est de 24.000 mégacycles. Les molécules peuvent libérer leur énergie dans la cavité – d'une façon que nous discuterons plus tard – et quitter la cavité dans l'état $|II\rangle$. Chaque molécule qui effectue une telle transition libère l'énergie $E = E_I - E_{II}$ dans la cavité. L'énergie venant des molécules apparaîtra sous forme d'énergie électrique dans la cavité.

Comment pouvons-nous séparer les deux états moléculaires? Une des méthodes est la suivante. On envoie un petit jet d'ammoniac gazeux à travers une paire de fentes pour obtenir un faisceau étroit, comme le montre la Fig. 9-3. Le faisceau est alors envoyé dans une région dans laquelle il y a un grand champ électrique transversal. Les électrodes qui produisent

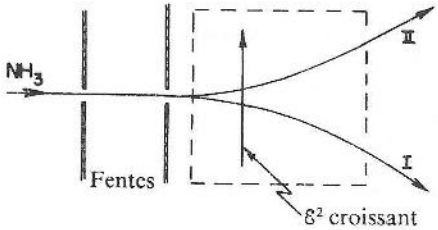


Fig. 9-3. Le faisceau d'ammoniac peut être séparé par un champ électrique tel que $\mathcal{E}^2$ ait un gradient perpendiculaire au faisceau.

* Désormais nous écrirons $|I\rangle$ et $|II\rangle$ au lieu de $|\psi_I\rangle$ et $|\psi_{II}\rangle$. Vous devez vous rappeler que les états réels $|\psi_I\rangle$ et $|\psi_{II}\rangle$ sont les états de base d'énergie, multipliés par le facteur exponentiel approprié.

le champ ont une forme telle que le champ électrique varie rapidement en traversant le faisceau. Le carré du champ électrique $\mathcal{E} \cdot \mathcal{E}$ aura alors un fort gradient perpendiculaire au faisceau. Maintenant, une molécule dans l'état $|I\rangle$ a une énergie qui croît avec $\mathcal{E}^2$ et par conséquent, une partie du faisceau sera défléchie vers la région du petit $\mathcal{E}^2$. Par ailleurs, une molécule dans l'état $|II\rangle$ sera défléchie vers la région du grand $\mathcal{E}^2$, puisque son énergie décroît lorsque $\mathcal{E}^2$ croît.

Incidemment, avec les champs électriques que l'on peut produire dans le laboratoire, l'énergie $\mu\mathcal{E}$ est toujours beaucoup plus petite que A. Dans ce cas-là, la racine carrée de l'Eq. (9.30) peut être approchée par

$$A\left(1 + \frac{1}{2}\frac{\mu^2\mathcal{E}^2}{A^2}\right). \tag{9.32}$$

Si bien que, pratiquement, les niveaux d'énergie sont

$$E_I = E_0 + A + \frac{\mu^2\mathcal{E}^2}{2A} \tag{9.33}$$

et

$$E_{II} = E_0 - A - \frac{\mu^2\mathcal{E}^2}{2A}. \tag{9.34}$$

Et les énergies varient approximativement linéairement avec $\mathcal{E}^2$. La force sur les molécules est alors

$$\boldsymbol{F} = \frac{\mu^2}{2A}\nabla\mathcal{E}^2. \tag{9.35}$$

Beaucoup de molécules ont une énergie dans un champ électrique qui est proportionnelle à $\mathcal{E}^2$. Le coefficient est la polarisabilité de la molécule. L'ammoniac a une polarisabilité anormalement élevée du fait de la petite valeur de A au dénominateur. Et ainsi, les molécules d'ammoniac sont anormalement sensibles à un champ électrique. (Que prédisez-vous pour le coefficient diélectrique du gaz NH_3?) .

9-3 Transitions dans un champ dépendant du temps

Dans le maser à ammoniac, le faisceau constitué de molécules dans l'état $|I\rangle$, d'énergie E_I, est envoyé dans une cavité résonnante, comme le montre la Fig. 9-4. L'autre faisceau est éliminé. A l'intérieur de la cavité, il y a un champ électrique variant dans le temps et le problème que nous devons donc discuter maintenant a trait au comportement d'une molécule dans un champ électrique qui varie avec le temps. C'est un genre de problème complètement différent, avec un hamiltonien variant dans le temps. Comme H_{ij} dépend de $\mathcal{E}$, les H_{ij} varient avec le temps, et nous avons à déterminer le comportement du système dans de telles circonstances.

Pour commencer, nous écrivons les équations du système qu'il faut résoudre:

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{dC_1}{dt} &= (E_0 + \mu\mathcal{E})C_1 - AC_2, \\ i\hbar\frac{dC_2}{dt} &= -AC_1 + (E_0 - \mu\mathcal{E})C_2. \end{aligned} \tag{9.36}$$

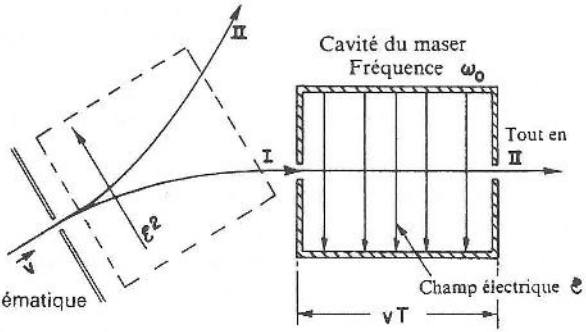


Fig. 9-4. Description schématique du maser à ammoniac.

Pour être précis, supposons que le champ électrique varie sinusoïdalement; nous pouvons alors écrire

$$\mathcal{E} = 2\mathcal{E}_0 \cos \omega t = \mathcal{E}_0(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \tag{9.37}$$

Dans le fonctionnement réel, la fréquence ω sera très proche de la fréquence de résonance de la transition moléculaire $\omega_0 = 2A/\hbar$, mais, pour l'instant, nous voulons conserver la généralité et nous supposerons qu'elle peut avoir n'importe quelle valeur. La meilleure façon de résoudre nos équations est de former une combinaison linéaire de C_1 et de C_2, comme nous l'avons fait auparavant. Nous ajoutons donc les deux équations, nous les divisons par la racine carrée de 2 et nous employons la définition de C_I et C_{II} que nous avions dans l'Eq. (9.13). Nous obtenons

$$i\hbar \frac{dC_{II}}{dt} = (E_0 - A)C_{II} + \mu\mathcal{E}C_I. \tag{9.38}$$

Vous noterez que cette équation est la même que l'Eq. (9.9), avec un terme supplémentaire dû au champ électrique. De même, si nous soustrayons les deux Eq. (9.36), nous obtenons

$$i\hbar \frac{dC_I}{dt} = (E_0 + A)C_I + \mu\mathcal{E}C_{II}. \tag{9.39}$$

Maintenant la question qui se pose est: comment résoudre ces équations? Elles sont plus difficiles que l'ensemble précédent, car $\mathcal{E}$ dépend de t; et, en fait, pour un $\mathcal{E}(t)$ quelconque, la solution ne peut pas s'exprimer avec des fonctions élémentaires. Cependant, nous pouvons obtenir une bonne approximation tant que le champ électrique est petit. Nous écrirons d'abord

$$\begin{aligned} C_I &= \gamma_I e^{-i(E_0+A)t/\hbar} = \gamma_I e^{-i(E_I)t/\hbar}, \\ C_{II} &= \gamma_{II} e^{-i(E_0-A)t/\hbar} = \gamma_{II} e^{-i(E_{II})t/\hbar}. \end{aligned} \tag{9.40}$$

S'il n'y avait pas de champ électrique, ces solutions seraient correctes avec γ_I et γ_{II} égaux à deux constantes complexes. En fait, comme la probabilité d'être dans l'état $|I\rangle$ est le carré du module de C_I, et la probabilité d'être dans l'état $|II\rangle$ est le carré du module de C_{II}, la probabilité d'être dans l'état $|I\rangle$ ou dans l'état $|II\rangle$ est juste $|\gamma_I|^2$ ou $|\gamma_{II}|^2$. Par exemple, si le système part dans l'état initial $|II\rangle$,

si bien que γ_I est nul et $|\gamma_{II}|^2$ vaut un, il reste dans cet état pour toujours. Il n'y aurait aucune chance, si la molécule était initialement dans l'état $|II\rangle$, pour qu'elle passe dans l'état $|I\rangle$.

Maintenant, notre idée pour avoir écrit nos équations sous la forme de l'Eq. (9.40) est que si $\mu\mathcal{E}$ est petit en comparaison de A, les solutions peuvent encore être écrites de cette façon, mais alors γ_I et γ_{II} deviennent des fonctions dépendant lentement du temps, où « dépendant lentement » veut dire lentement *par rapport* aux fonctions exponentielles. C'est là le truc. Nous utilisons le fait que γ_I et γ_{II} varient lentement pour obtenir une solution approchée.

Nous voulons maintenant porter C_I de (9.40) dans l'équation différentielle (9.39), mais nous devons nous rappeler que γ_I est aussi une fonction de t. Nous avons

$$i\hbar\frac{dC_I}{dt} = E_I\gamma_I e^{-iE_It/\hbar} + i\hbar\frac{d\gamma_I}{dt}e^{-iE_It/\hbar}.$$

L'équation différentielle devient

$$\left(E_I\gamma_I + i\hbar\frac{d\gamma_I}{dt}\right)e^{-(i/\hbar)E_It} = E_I\gamma_I e^{-(i/\hbar)E_It} + \mu\mathcal{E}\gamma_{II}e^{-(i/\hbar)E_{II}t}. \tag{9.41}$$

De même, l'équation en dC_{II}/dt devient

$$\left(E_{II}\gamma_{II} + i\hbar\frac{d\gamma_{II}}{dt}\right)e^{-(i/\hbar)E_{II}t} = E_{II}\gamma_{II}e^{-(i/\hbar)E_{II}t} + \mu\mathcal{E}\gamma_I e^{-(i/\hbar)E_It}. \tag{9.42}$$

Vous noterez maintenant que nous avons des termes égaux de chaque côté de l'équation. Nous supprimons ces termes et nous multiplions la première équation par $e^{+iE_It/\hbar}$ et la deuxième par $e^{+iE_{II}t/\hbar}$. En vous rappelant que $(E_I - E_{II}) = 2A = \hbar\omega_0$, nous avons finalement

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{d\gamma_I}{dt} &= \mu\mathcal{E}(t)e^{i\omega_0t}\gamma_{II}, \\ i\hbar\frac{d\gamma_{II}}{dt} &= \mu\mathcal{E}(t)e^{-i\omega_0t}\gamma_I. \end{aligned} \tag{9.43}$$

Nous avons maintenant une paire d'équations apparemment simples – et encore exactes, bien entendu. La dérivée d'une des variables est une fonction du temps $\mu\mathcal{E}(t)e^{i\omega_0t}$, multipliée par la seconde variable; la dérivée de la seconde est une fonction similaire du temps multipliée par la première. Quoique ces équations simples ne puissent pas être résolues en général, nous allons maintenant les résoudre dans quelques cas particuliers.

Nous ne nous intéressons, pour le moment du moins, qu'au cas d'un champ électrique oscillant. En prenant un $\mathcal{E}(t)$ de la forme (9.37), nous trouvons que les équations pour γ_I et γ_{II} deviennent

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{d\gamma_I}{dt} &= \mu\mathcal{E}_0[e^{i(\omega+\omega_0)t} + e^{-i(\omega-\omega_0)t}]\gamma_{II}, \\ i\hbar\frac{d\gamma_{II}}{dt} &= \mu\mathcal{E}_0[e^{i(\omega-\omega_0)t} + e^{-i(\omega+\omega_0)t}]\gamma_I. \end{aligned} \tag{9.44}$$

Maintenant, si $\mathcal{E}_0$ est suffisamment petit $d\gamma_I/dt$ et $d\gamma_{II}/dt$ varient eux aussi lentement. Les deux γ ne varieront pas beaucoup avec t, surtout par rapport aux variations rapides dues aux termes exponentiels. Les termes exponentiels ont leurs parties réelles et imaginaires qui oscillent à la fréquence $\omega+\omega_0$ ou $\omega-\omega_0$. Les termes avec $\omega+\omega_0$ oscillent très rapidement autour de leur valeur moyenne qui est zéro et, par conséquent ils ne contribuent pas beaucoup en moyenne au changement des γ. Nous pouvons donc obtenir une approximation raisonnablement bonne en remplaçant ces termes par leur valeur moyenne, c'est-à-dire par zéro. Nous les abandonnons tout simplement, et nous prenons comme approximation:

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{d\gamma_I}{dt} &= \mu\mathcal{E}_0 e^{-i(\omega-\omega_0)t}\gamma_{II}, \\ i\hbar\frac{d\gamma_{II}}{dt} &= \mu\mathcal{E}_0 e^{i(\omega-\omega_0)t}\gamma_I. \end{aligned} \tag{9.45}$$

Même les termes restants, avec des exponentielles proportionnelles à $(\omega-\omega_0)$ varieront rapidement aussi, sauf si ω est proche de ω_0. C'est seulement dans ce cas que le terme de droite varie suffisamment lentement pour qu'une quantité suffisante s'accumule lorsque nous intégrons par rapport à t. Autrement dit, avec un champ électrique *faible* les seules fréquences qui contribuent sont celles proches de ω_0.

Avec l'approximation faite pour obtenir l'Eq. (9.45), les équations peuvent être résolues exactement, mais c'est un travail un peu compliqué et nous ne le ferons que plus tard lorsque nous aurons un autre problème du même type. Pour l'instant, nous allons seulement les résoudre approximativement, ou plutôt, nous trouverons une solution exacte dans le cas de la résonance parfaite, $\omega=\omega_0$, et une solution approchée pour les fréquences proches de la résonance.

9-4 Transitions à la résonance

Prenons tout d'abord le cas de la résonance parfaite. Si nous prenons $\omega=\omega_0$, les exponentielles sont égales à un dans les deux équations de (9.45), et nous avons seulement.

$$\frac{d\gamma_I}{dt} = -\frac{i\mu\mathcal{E}_0}{\hbar}\gamma_{II}, \qquad \frac{d\gamma_{II}}{dt} = -\frac{i\mu\mathcal{E}_0}{\hbar}\gamma_I. \tag{9.46}$$

Si nous éliminons d'abord γ_I et ensuite γ_{II} de ces équations, nous trouvons que chacun satisfait l'équation différentielle d'un simple mouvement harmonique:

$$\frac{d^2\gamma}{dt^2} = -\left(\frac{\mu\mathcal{E}_0}{\hbar}\right)^2\gamma. \tag{9.47}$$

Les solutions générales de ces équations peuvent être construites avec des sinus et des cosinus. Comme vous pouvez facilement le vérifier, les équations suivantes constituent une solution:

$$\begin{aligned} \gamma_I &= a\cos\left(\frac{\mu\mathcal{E}_0}{\hbar}\right)t + b\sin\left(\frac{\mu\mathcal{E}_0}{\hbar}\right)t, \\ \gamma_{II} &= ib\cos\left(\frac{\mu\mathcal{E}_0}{\hbar}\right)t - ia\sin\left(\frac{\mu\mathcal{E}_0}{\hbar}\right)t, \end{aligned} \tag{9.48}$$

où a et b sont des constantes à déterminer pour chaque situation physique particulière.

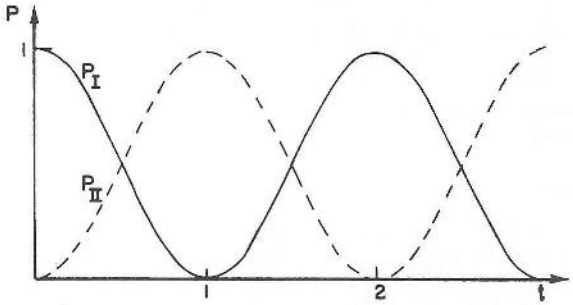
Supposez par exemple, que pour $t = 0$, notre système moléculaire soit dans l'état d'énergie supérieur $|I\rangle$, ce qui – d'après l'Eq. (9.40) – exige que $\gamma_I = 1$ et que $\gamma_{II} = 0$ à $t = 0$. Dans cette situation, il nous faut $a = 1$ et $b = 0$. La probabilité pour que la molécule soit dans l'état $|I\rangle$ à un instant ultérieur t est le carré du module de γ, ou

$$P_I = |\gamma_I|^2 = \cos^2\left(\frac{\mu\mathcal{E}_0}{\hbar}\right)t. \tag{9.49}$$

De même, la probabilité pour que la molécule soit dans l'état $|II\rangle$ est donnée par le carré du module de γ_{II},

$$P_{II} = \gamma_{II}^2 = \sin^2\left(\frac{\mu\mathcal{E}_0}{\hbar}\right)t. \tag{9.50}$$

Tant que $\mathcal{E}$ est petit et que nous sommes à la résonance, les probabilités sont données par de simples fonctions oscillantes. La probabilité pour être dans l'état $|I\rangle$ tombe de un à zéro et remonte ensuite, tandis que la probabilité pour être dans l'état $|II\rangle$ monte de zéro à un et ainsi de suite. La variation dans le temps de ces deux probabilités est indiquée sur la Fig. 9-5. Il est inutile de dire que la somme des deux probabilités est toujours égale à un; la molécule est toujours dans *un* état!



t en unités de $\pi\hbar/2\mu\mathcal{E}_0$

Fig. 9-5. Les probabilités des deux états de la molécule d'ammoniac dans un champ électrique sinusoïdal.

Supposons que la molécule mette un temps T pour passer à travers la cavité. Si nous prenons une cavité juste assez longue pour que $\mu\mathcal{E}_0 T/\hbar = \pi/2$, alors, une molécule qui entre dans l'état $|I\rangle$ sort certainement dans l'état $|II\rangle$. Si elle entre dans la cavité dans l'état supérieur, elle quitte la cavité dans l'état inférieur. En d'autres termes, son énergie est diminuée, et l'énergie perdue ne peut aller nulle part ailleurs que dans la machinerie qui produit le champ. Il n'est pas facile de voir de façon détaillée comment l'énergie de la molécule alimente les oscillations de la cavité; mais nous n'avons pas besoin d'étudier ces détails, car nous pouvons appliquer le principe de la conservation de l'énergie. (Nous pourrions les étudier si nous avions à le faire, mais nous aurions alors à traiter la mécanique quantique du champ dans la cavité en plus de la mécanique quantique de l'atome.)

En résumé: la molécule entre dans la cavité, le champ de la cavité – oscillant exactement à la bonne fréquence – induit des transitions de l'état supérieur dans l'état inférieur, et l'énergie libérée alimente le champ oscillant. Dans un maser en fonctionnement les molécules libèrent suffisamment d'énergie pour maintenir les oscillations dans la cavité – et non seulement elles fournissent assez de puissance pour compenser les pertes dans la cavité, mais encore elles libèrent un peu de puissance en excès qui peut être extraite de la cavité. Par conséquent, l'énergie moléculaire est convertie en énergie d'un champ électromagnétique extérieur.

Rappelez-vous qu'avant que le faisceau pénètre dans la cavité, nous devons utiliser un filtre pour séparer le faisceau de façon que seul l'état supérieur entre. Il est facile de démontrer que si vous partiez avec des molécules dans l'état inférieur, le processus irait dans l'autre sens et prendrait de l'énergie à la cavité. Si vous envoyez le faisceau non filtré dans la cavité, il y a autant de molécules qui prennent de l'énergie que de molécules qui en libèrent, si bien que rien ne se passe. Dans le fonctionnement réel, il n'est pas nécessaire, bien entendu, de prendre $(\mu\mathcal{E}_0 T/\hbar)$ exactement égal à $\pi/2$. Pour toute autre valeur (sauf pour un multiple entier exact de π), il y a une certaine probabilité de transition de l'état $|I\rangle$ vers l'état $|II\rangle$. Pour d'autres valeurs, cependant, le système n'est pas 100% efficace; un grand nombre des molécules qui quittent la cavité auraient pu délivrer de l'énergie dans la cavité mais ne l'ont pas fait.

Dans le fonctionnement réel, les vitesses de toutes les molécules ne sont pas les mêmes; elles ont une sorte de distribution de Maxwell. Ceci veut dire que les périodes idéales sont différentes pour différentes molécules et il est impossible d'obtenir 100% d'efficacité pour toutes les molécules à la fois. De plus, il y a une autre complication dont il est facile de tenir compte, mais nous ne voulons pas nous en soucier à ce niveau. Vous vous rappelez que d'habitude le champ électrique dans une cavité varie de place en place à l'intérieur de la cavité. Par conséquent, lorsque la molécule traverse la cavité, le champ électrique appliqué à la molécule varie de façon plus compliquée que la simple oscillation sinusoïdale dans le temps que nous avons supposée. Il est clair qu'il faudrait utiliser une intégration plus compliquée pour résoudre le problème exactement, mais l'idée générale serait encore la même.

Il y a d'autres façons de faire des masers. Au lieu de séparer les atomes dans l'état $|I\rangle$ de ceux dans l'état $|II\rangle$ par un appareil de Stern-Gerlach, on peut avoir les atomes tout prêts dans la cavité (sous forme de gaz ou de solide) et, par un moyen quelconque, faire passer les atomes de l'état $|II\rangle$ à l'état $|I\rangle$. Une façon de faire est celle que l'on utilise dans ce qu'on appelle le maser à trois états. Dans celui-ci, on utilise des systèmes atomiques qui ont trois niveaux d'énergie, comme sur la Fig. 9-6, et les propriétés spéciales suivantes. Le système absorbera de la radiation

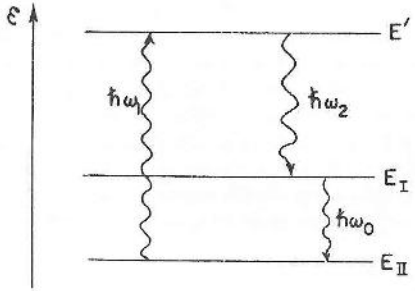


Fig. 9-6. Les niveaux d'énergie d'un maser « à trois états ».

(disons, de la lumière) à la fréquence $\hbar\omega_1$ et ira du niveau d'énergie le plus bas E_{II} à un état d'énergie plus élevé E', et émettra ensuite rapidement des photons de fréquence $\hbar\omega_2$ en passant à l'état $|I\rangle$ d'énergie E_I. L'état $|I\rangle$ a une longue vie moyenne si bien que l'on peut augmenter sa population et l'on obtient alors les conditions appropriées pour un fonctionnement en maser entre les états $|I\rangle$ et $|II\rangle$. Quoiqu'un tel système soit appelé un maser « à trois états » le fonctionnement en maser est exactement semblable à celui d'un système à deux états comme celui que nous sommes en train de décrire.

Un laser (*L*ight *A*mplification by *S*timulated *E*mission of *R*adiation, c'est-à-dire amplification de lumière par émission induite de radiation) n'est autre qu'un maser fonctionnant aux fréquences optiques. La « cavité » d'un laser est formée en général de deux miroirs plans entre lesquels on produit des ondes stationnaires.

9-5 Transitions hors de la résonance

Finalement, nous voudrions trouver comment les états changent lorsque la fréquence de la cavité est approximativement, mais pas tout à fait, égale à ω_0. Nous pourrions résoudre ce problème exactement, mais au lieu d'essayer de le faire, nous prendrons le cas important où le champ électrique est petit et où l'intervalle de temps T est lui aussi petit, si bien que $\mu\mathcal{E}_0T/\hbar$ est beaucoup plus petit que un. Alors, même dans le cas de résonance parfaite – que nous venons juste de traiter – la probabilité pour effectuer une transition est petite. Supposez que nous partions encore avec $\gamma_I = 1$ et $\gamma_{II} = 0$. Pendant le temps T, nous nous attendons à ce que γ_I reste presque égal à un et à ce que γ_{II} reste très petit devant l'unité. Le problème est alors très facile. Nous pouvons calculer γ_{II} par la deuxième équation de (9.45), en prenant γ_I égal à un et en intégrant de $t = 0$ à $t = T$. Nous obtenons

$$\gamma_{II} = \frac{\mu\mathcal{E}_0}{\hbar}\left[\frac{1 - e^{i(\omega-\omega_0)T}}{\omega - \omega_0}\right]. \tag{9.51}$$

Ce γ_{II}, utilisé avec l'Eq. (9.40), donne l'amplitude pour faire une transition de l'état $|I\rangle$ à l'état $|II\rangle$ pendant l'intervalle de temps T. La probabilité $P(I\rightarrow II)$ pour faire la transition est $|\gamma_{II}|^2$, ou

$$P(I \rightarrow II) = |\gamma_{II}|^2 = \left[\frac{\mu\mathcal{E}_0T}{\hbar}\right]^2 \frac{\sin^2[(\omega - \omega_0)T/2]}{[(\omega - \omega_0)T/2]^2}. \tag{9.52}$$

Il est intéressant de tracer la courbe de cette probabilité, pour un intervalle de temps fixé, en fonction de la fréquence de la cavité, de façon à voir comment la probabilité dépend de la fréquence au voisinage de la fréquence de résonance ω_0. Nous montrons de telles courbes de $P(I\rightarrow II)$ sur la Fig. 9-7. (L'échelle verticale a été ajustée pour que la hauteur du pic soit un, en divisant par la valeur de la probabilité pour $\omega = \omega_0$.) Nous avons vu une courbe de ce genre dans la théorie de la diffraction, de sorte qu'elle doit vous paraître familière. La courbe tombe, plutôt abruptement, à zéro pour $(\omega - \omega_0) = 2\pi/T$ et elle ne retrouve jamais de valeur significativement grande pour de grands écarts de fréquence. En fait, la plus grande partie, et de loin, de l'aire située sous la courbe se trouve dans

* En utilisant la formule $\int_{-\infty}^{\infty} (\sin^2 x/x^2)\, dx = \pi$.

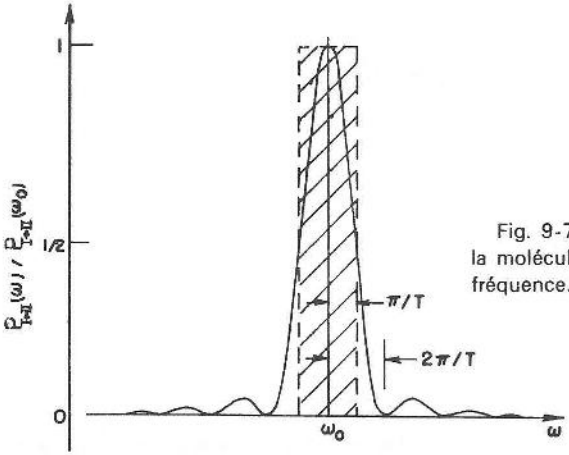


Fig. 9-7. La probabilité de transition de la molécule d'ammoniac en fonction de la fréquence.

l'intervalle $\pm\pi/T$. Il est possible de montrer* que l'aire sous la courbe est juste $2\pi/T$; elle est égale à l'aire du rectangle hachuré tracé sur la figure.

Examinons les conséquences de nos résultats pour un maser réel. Supposons que la molécule d'ammoniac soit dans la cavité pendant un intervalle de temps raisonnable, disons pendant une milliseconde. Alors, pour $f_0 = 24.000$ mégacycles, nous pouvons calculer que la probabilité de transition tombe à zéro pour un écart de fréquence de $(f-f_0)/f_0 = 1/f_0T$ valant $5/10^{-8}$. Évidemment la fréquence doit être très proche de ω_0 pour que l'on obtienne une probabilité de transition significative. Un tel effet est à la base de la grande précision qui peut être obtenue avec les horloges « atomiques » qui fonctionnent sur le principe du maser.

9-6 L'absorption de la lumière

Le traitement que nous avons donné ci-dessus s'applique à une situation plus générale que celle du maser à ammoniac. Nous avons traité le comportement d'une molécule sous l'influence d'un champ électrique, que le champ soit ou non confiné dans une cavité. Ainsi, nous pourrions simplement envoyer un faisceau de « lumière » – à des fréquences correspondant à des ondes millimétriques – sur la molécule et demander quelles sont les probabilités d'émission et d'absorption. Nos équations s'appliquent également à ce cas, mais récrivons-les en fonction de l'*intensité* de rayonnement plutôt que du champ électrique. Si nous définissons l'intensité comme l'énergie moyenne par unité de surface et par seconde, alors, d'après le chapitre 27 du Vol. II, nous pouvons écrire

$$\mathcal{I} = \epsilon_0 c^2 |\mathcal{E} \times \mathbf{B}|_{\text{moy}} = \tfrac{1}{2}\epsilon_0 c^2 (\mathcal{E} \times \mathbf{B})_{\text{max}} = 2\epsilon_0 c \mathcal{E}_0^2.$$

(La valeur maximum de $\mathcal{E}$ est $2\mathcal{E}_0$.) La probabilité de transition devient maintenant:

$$P(I \to II) = 2\pi\left[\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2 c}\right]\mathcal{I}T^2\,\frac{\sin^2[(\omega-\omega_0)T/2]}{[(\omega-\omega_0)T/2]^2}. \tag{9.53}$$

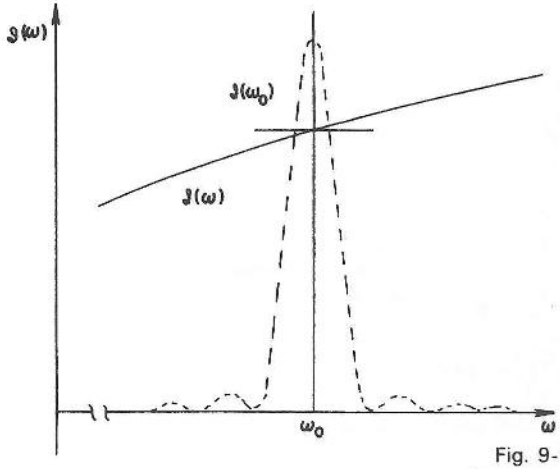


Fig. 9-8. L'intensité spectrale $\mathcal{I}(\omega)$ peut être approchée par sa valeur pour ω_0.

D'habitude, la lumière envoyée sur un tel système n'est pas exactement monochromatique. Il est donc intéressant de résoudre un problème de plus et de calculer la probabilité de transition lorsque la lumière a une intensité $\mathcal{I}(\omega)$ par unité d'intervalle de fréquence, la fréquence couvrant un large intervalle qui contient ω_0. Alors, la probabilité pour aller de $|I\rangle$ à $|II\rangle$ devient une intégrale:

$$P(I \to II) = 2\pi\left[\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2 c}\right]T^2\int_0^\infty \mathcal{I}(\omega)\,\frac{\sin^2[(\omega-\omega_0)T/2]}{[(\omega-\omega_0)T/2]^2}\,d\omega. \qquad (9.54)$$

En général, $\mathcal{I}(\omega)$ variera beaucoup plus lentement que le terme de résonance. Les deux fonctions pourraient ressembler à ce qui est dessiné sur la Fig. 9-8. Dans de tels cas, nous pouvons remplacer $\mathcal{I}(\omega)$ par sa valeur $\mathcal{I}(\omega_0)$ au centre du pic de résonance et nous pouvons le sortir de l'intégrale. Ce qui reste est juste l'intégrale comprise sous la courbe de la Fig. 9-7, qui vaut, comme nous l'avons vu, $2\pi/T$. Nous trouvons le résultat

$$P(I \to II) = 4\pi^2\left[\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2 c}\right]\mathcal{I}(\omega_0)T. \qquad (9.55)$$

Ceci est un résultat important, car c'est la *théorie générale de l'absorption de la lumière par un système moléculaire ou atomique quelconque*. Quoique nous ayons commencé en considérant le cas où l'énergie de l'état $|I\rangle$ est supérieure à celle de l'état $|II\rangle$, aucun de nos arguments ne dépend de ce fait. L'équation (9.55) est encore valable si l'état $|I\rangle$ a une énergie plus basse que celle de l'état $|II\rangle$; $P(I \to II)$ représente alors la probabilité de transition avec *absorption* d'énergie provenant de l'onde électromagnétique incidente. L'absorption de lumière par un système atomique quelconque contient toujours l'amplitude pour une transition dans un champ magnétique oscillant, entre deux états séparés par une énergie $E = \hbar\omega_0$. Dans chaque cas particulier, on fait le calcul de façon semblable à ce que nous avons fait ici et on obtient une expression comme l'Eq. (9.55). Nous insistons donc sur les propriétés suivantes de ce résultat. D'abord, la probabilité est

proportionnelle à T. Autrement dit, la probabilité de transition est constante par unité de temps. Deuxièmement, la probabilité est proportionnelle à l'intensité de la lumière incidente. Finalement, la probabilité de transition est proportionnelle à μ^2, où, vous vous en souvenez, $\mu\,\mathcal{E}$ est défini comme le déplacement de l'énergie dû au champ électrique $\mathcal{E}$ De ce fait, $\mu\,\mathcal{E}$ apparaît aussi, dans les Eq. (9.38) et (9.39) comme le couplage responsable de la transition entre les états $|I\rangle$ et $|II\rangle$, qui sinon seraient stationnaires. En d'autres termes, pour le petit $\mathcal{E}$ que nous avons considéré, $\mu\,\mathcal{E}$ est ce qu'on appelle le « terme de perturbation » dans l'élément de matrice du hamiltonien qui connecte les états $|I\rangle$ et $|II\rangle$. Dans le cas général, nous aurions à remplacer ce $\mu\,\mathcal{E}$ par l'élément de matrice $\langle II|\mathrm{H}|I\rangle$ (voir section 5-6).

Dans le volume I (section 42-5) nous avons discuté les relations entre l'absorption de lumière, l'émission induite et l'émission spontanée en fonction des coefficients A et B d'Einstein. Ici, nous avons enfin la méthode quantique pour calculer ces coefficients. Ce que nous avons appelé $P(I\rightarrow II)$ pour notre molécule d'ammoniac à deux états correspond précisément au coefficient d'absorption B_{nm} de la théorie de la radiation d'Einstein. Pour la vraie molécule d'ammoniac – qui est trop compliquée pour que qui que ce soit la calcule – nous avons pris $\mu\,\mathcal{E}$ pour l'élément de matrice $\langle II|\mathrm{H}|I\rangle$, en disant que μ doit être obtenu par l'expérience. Pour des systèmes atomiques plus simples, le μ_{mn} qui correspond à une transition particulière peut être calculé à partir de la *définition*

$$\mu_{mn}\mathcal{E} = \langle m|H|n\rangle = H_{mn}, \tag{9.56}$$

où H_{mn} est l'élément de matrice du hamiltonien qui inclut les effets d'un champ électrique faible. Le μ_{mn} calculé de cette façon est appelé *élément de matrice électrique dipolaire*. La théorie quantique de l'absorption et de l'émission de la lumière est par conséquent réduite au calcul de ces éléments de matrice pour des systèmes atomiques particuliers.

Notre étude d'un simple système à deux états nous a donc conduit à comprendre le problème général de l'absorption et de l'émission de la lumière.

10

Autres systèmes à deux états

10-1 L'ion d'hydrogène moléculaire

10-2 Les forces nucléaires

10-3 La molécule d'hydrogène

10-4 La molécule de benzène

10-5 Les colorants

10-6 Le hamiltonien d'une particule de spin un demi dans un champ magnétique

10-7 L'électron avec spin dans un champ magnétique

10-1 L'ion d'hydrogène moléculaire

Nous avons discuté dans le dernier chapitre quelques aspects de la molécule d'ammoniac en faisant l'approximation qu'elle pouvait être considérée comme un système à deux états. Bien entendu, ce n'est pas vraiment un système à deux états – il y a beaucoup d'autres états de rotation, de vibration, de translation, etc. – mais chacun de ces états de mouvement doit être analysé en fonction des deux états internes correspondant au basculement de l'atome d'azote. Nous allons considérer ici d'autres exemples de systèmes qui, à un certain degré d'approximation, peuvent être considérés comme des systèmes à deux états. Beaucoup de choses ne seront qu'approchées, car il y a toujours beaucoup d'autres états et il faudrait les prendre en compte dans une analyse plus précise. Mais, dans chacun de nos exemples, nous serons capables de comprendre beaucoup de choses juste en considérant deux états.

Comme nous ne considérerons que des systèmes à deux états, le hamiltonien dont nous aurons besoin aura exactement le même aspect que celui que nous avons utilisé dans le dernier chapitre. Lorsque le hamiltonien est indépendant du temps, nous savons qu'il y a deux états d'énergie stationnaires avec des énergies définies – et d'habitude différentes. Cependant, en général, nous commencerons notre analyse avec un ensemble d'états de base qui ne seront *pas* des états stationnaires, mais des états qui pourront peut-être avoir une autre signification physique simple. Les états stationnaires du système seront alors représentés par une combinaison linéaire de ces états de base.

Pour votre commodité, nous allons résumer les équations importantes du chapitre 9. Soient $|1\rangle$ et $|2\rangle$ les états de base originaux. Alors, tout état $|\psi\rangle$ est représenté par la combinaison linéaire

$$|\psi\rangle = |1\rangle\langle 1|\psi\rangle + |2\rangle\langle 2|\psi\rangle = |1\rangle C_1 + |2\rangle C_2. \tag{10.1}$$

Les amplitudes C_i (c'est-à-dire C_1 ou C_2) satisfont aux deux équations linéaires différentielles

$$i\hbar \frac{dC_i}{dt} = \sum_j H_{ij} C_j, \tag{10.2}$$

où i et j prennent les valeurs 1 et 2.

Quand les termes du hamiltonien H_{ij} ne dépendent pas de t, les deux états d'énergie définie (les états stationnaires), que nous appelons

$$|\psi_I\rangle = |I\rangle e^{-(i/\hbar)E_I t} \qquad \text{et} \qquad |\psi_{II}\rangle = |II\rangle e^{-(i/\hbar)E_{II} t},$$

ont les énergies

$$\begin{aligned} E_I &= \frac{H_{11} + H_{22}}{2} + \sqrt{\left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2}\right)^2 + H_{12}H_{21}}, \\ E_{II} &= \frac{H_{11} + H_{22}}{2} - \sqrt{\left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2}\right)^2 + H_{12}H_{21}}. \end{aligned} \tag{10.3}$$

Les deux C de chacun de ces états ont la même dépendance dans le temps. Les vecteurs d'état $|I\rangle$ et $|II\rangle$ qui correspondent aux états stationnaires sont reliés à nos états de base originels $|1\rangle$ et $|2\rangle$ par

$$\begin{aligned} |I\rangle &= |1\rangle a_1 + |2\rangle a_2, \\ |II\rangle &= |1\rangle a'_1 + |2\rangle a'_2. \end{aligned} \tag{10.4}$$

Les a sont des constantes complexes qui satisfont à

$$|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1,$$

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{H_{12}}{E_I - H_{11}}, \tag{10.5}$$

$$|a'_1|^2 + |a'_2|^2 = 1,$$

$$\frac{a'_1}{a'_2} = \frac{H_{12}}{E_{II} - H_{11}}. \tag{10.6}$$

Si H_{11} et H_{22} sont égaux – à E_0 par exemple – et si $H_{12} = H_{21} = -A$, alors $E_I = E_0 + A$, $E_{II} = E_0 - A$, et les états $|I\rangle$ et $|II\rangle$ sont particulièrement simples:

$$|I\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big[|1\rangle - |2\rangle\Big], \qquad |II\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big[|1\rangle + |2\rangle\Big]. \tag{10.7}$$

Nous allons utiliser maintenant ces résultats pour discuter quelques exemples intéressants empruntés à la physique et à la chimie. Le premier exemple est l'ion

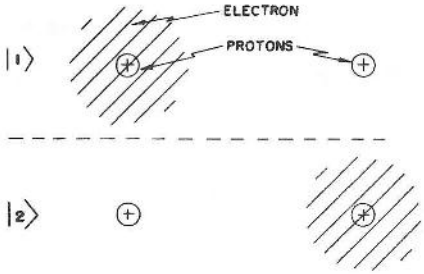


Fig. 10-1. Un ensemble d'états de base pour deux protons et un électron.

d'hydrogène moléculaire. Une molécule d'hydrogène ionisée positivement consiste en deux protons avec un électron tournant tout autour d'eux. Si les deux protons sont très loin l'un de l'autre, quels états pouvons-nous prévoir pour ce système? La réponse est particulièrement claire. L'électron restera près d'un proton et formera un atome d'hydrogène dans son état le plus bas; l'autre proton restera seul, comme un ion positif. Ainsi, si les deux protons sont loin l'un de l'autre, nous pouvons visualiser un état physique dans lequel l'électron est attaché au proton. Il y a clairement un autre état, symétrique de celui-ci, pour lequel l'électron est proche de l'autre proton et le premier proton est alors un ion. Nous prendrons ces deux états comme base et nous les appellerons $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Ils sont schématisés sur la Fig. 10-1. Évidemment, il y a en fait beaucoup d'états d'un électron près d'un proton, puisque la combinaison peut exister dans l'un quelconque des états excités de l'atome d'hydrogène. Mais nous ne nous intéressons pas à cette variété d'états pour l'instant; nous considérerons seulement la situation dans laquelle l'atome d'hydrogène est dans son état le plus bas – son état fondamental – et nous négligerons pour l'instant le spin de l'électron. Nous pouvons simplement supposer que pour tous nos états l'électron a son spin «en haut» le long de l'axe z*.

Maintenant, il faut 13,6 électrons-volts d'énergie pour arracher l'électron d'un atome d'hydrogène. Tant que les deux protons de l'ion d'hydrogène moléculaire sont loin l'un de l'autre, il faut encore à peu près la même énergie – ce qui est une énergie importante, dans le cadre de nos présentes considérations – pour placer l'électron quelque part au milieu entre les deux protons. Il est donc impossible, classiquement, que l'électron saute d'un proton à l'autre. Cependant, c'est possible en mécanique quantique, quoique pas très probable. Il y a une petite amplitude pour que l'électron passe d'un proton à l'autre. En première approximation, chacun de nos états de base aura l'énergie E_0, qui est l'énergie d'un atome d'hydrogène plus un proton. Nous pouvons admettre que les éléments de matrice du hamiltonien H_{11} et H_{22} sont tous les deux approximativement égaux à E_0. Les autres éléments de matrice H_{12} et H_{21}, qui représentent les amplitudes pour que l'électron passe d'un proton à l'autre, seront encore pris égaux à $-A$.

Vous voyez que c'est encore le même jeu que dans les deux derniers chapitres. Si nous oublions le fait que l'électron peut passer d'un proton à l'autre, nous avons deux états qui ont exactement la même énergie. Cette énergie sera cependant séparée en deux niveaux d'énergie.

* Ceci est satisfaisant tant qu'il n'y a pas de champ magnétique important. Nous discuterons les effets des champs magnétiques sur l'électron plus loin dans ce chapitre et nous discuterons au chapitre 12 le très petit effet du spin sur l'atome d'hydrogène.

du fait de la possibilité qu'a l'électron d'aller d'un proton à l'autre – et, plus grande sera la probabilité de transition, plus grande sera la séparation. Les deux niveaux d'énergie du système sont donc $E_0 + A$ et $E_0 - A$, et les états qui ont ces énergies définies sont donnés par les Eq. (10.7).

D'après notre solution nous voyons que si un proton et un ion d'hydrogène sont placés près l'un de l'autre, l'électron ne restera pas avec un des protons mais oscillera de l'un à l'autre. S'il part près de l'un des protons il oscillera entre les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$, ce qui correspond à une solution dépendant du temps. Pour obtenir la solution d'énergie la plus basse (ne dépendant pas du temps) il est nécessaire de faire démarrer le système avec des amplitudes égales pour que l'électron soit au voisinage de chaque proton. Rappelez-vous qu'il n'y a pas deux électrons – nous ne disons pas qu'il y a un électron autour de chaque proton. Il y a seulement *un* électron et *il* a la même amplitude $-1/\sqrt{2}$ à une phase près – d'être dans l'une ou l'autre position.

Maintenant, l'amplitude A pour qu'un électron qui est près d'un proton aille près de l'autre dépend de la séparation entre les protons. Plus proches sont les protons et plus grande est l'amplitude. Vous vous rappelez que nous avons discuté au chapitre 7 l'amplitude pour qu'un électron « pénètre une barrière », ce qu'il n'aurait pu faire classiquement. Nous avons la même situation ici. L'amplitude pour qu'un électron passe de l'un à l'autre décroît exponentiellement avec la distance – pour les grandes distances. Comme la probabilité de transition, et par conséquent, A augmente lorsque les protons sont plus proches, la séparation des niveaux d'énergie deviendra aussi plus grande. Si le système est dans l'état $|I\rangle$, l'énergie $E_0 + A$ croît avec la distance, si bien que ces effets quantiques donnent une force *répulsive* qui tend à écarter les protons. D'autre part, si le système est dans l'état $|II\rangle$, l'énergie totale décroît si on approche les protons, il y a une force *attractive* qui attire les protons l'un vers l'autre. Les variations des deux énergies avec la distance entre les deux protons doit être à peu près comme ce que nous montrons sur la Fig. 10-2. Nous avons donc une explication quantique de la force de liaison qui maintient l'ion H_2^+ lié.

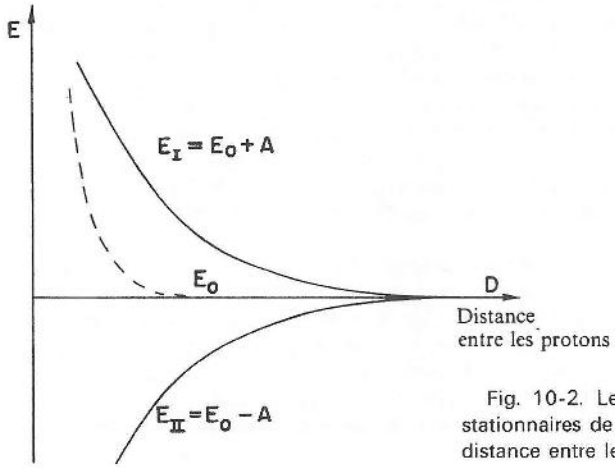


Fig. 10-2. Les énergies des deux états stationnaires de l'ion H_2^+ en fonction de la distance entre les deux protons.

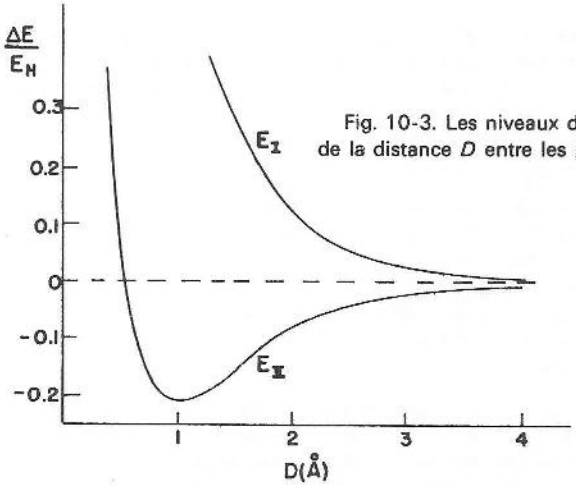


Fig. 10-3. Les niveaux d'énergie de l'ion H_2^+ en fonction de la distance D entre les protons. ($E_h = 13{,}6$ ev.)

Nous avons cependant oublié une chose. En plus de la force que nous venons de décrire, il y a aussi une répulsion électrostatique entre les deux protons. Lorsque les deux protons sont loin l'un de l'autre – comme sur la Fig. 10-1 – le proton « nu » voit seulement un atome neutre, si bien que la force électrostatique est négligeable. Cependant, à de très courtes distances, le proton « nu » commence à entrer à l'intérieur de la distribution électronique – c'est-à-dire qu'il est en moyenne plus proche de l'autre proton que de l'électron. Il commence alors à y avoir une certaine énergie électrostatique supplémentaire qui est, bien entendu, positive. Cette énergie qui varie aussi avec la séparation devrait être incluse dans E_0. Nous devrions donc prendre pour E_0 quelque chose comme la ligne en pointillé de la Fig. 10-2, qui croît rapidement pour les distances plus courtes que le rayon d'un atome d'hydrogène. Nous devrions ajouter et soustraire l'énergie de basculement A de cet E_0. Lorsque nous faisons cela, les énergies E_I et E_{II} varient avec la distance entre protons D comme le montre la Fig. 10-3. (Sur cette figure nous avons indiqué les résultats d'un calcul plus détaillé. La distance entre les protons est donnée en unités de 1 A(10^{-8} cm), et l'excès d'énergie par rapport à un proton plus un atome d'hydrogène est donné en unités d'énergie de liaison de l'atome d'hydrogène – ce qu'on appelle le « Rydberg », c'est-à-dire 13,6 ev.) Nous voyons que l'état $|II\rangle$ passe par un point d'énergie minimum. Ce sera une position d'équilibre – la position de plus basse énergie – pour l'ion H_2^+. L'énergie en ce point est plus basse que l'énergie d'un proton et d'un atome d'hydrogène séparé, si bien que le système est lié. Un simple électron maintient les deux protons liés ensemble. Un chimiste dirait que c'est une « liaison à un seul électron ».

Ce genre de liaison chimique est souvent appelé « résonance quantique » (par analogie avec les deux pendules que nous avons décrits auparavant). Mais cela semble vraiment beaucoup plus mystérieux qu'il y est, ce n'est qu'une « résonance » que si vous faites au départ un mauvais choix d'états de base – comme nous l'avons fait ! Si vous preniez l'état $|II\rangle$ vous auriez seulement l'état de plus basse énergie et c'est tout.

Nous pouvons voir d'une autre façon pourquoi un tel état doit avoir une énergie plus basse que celle d'un proton et d'un atome d'hydrogène. Considérons un électron proche de deux protons

séparés d'une certaine distance, pas trop grande. Vous vous rappelez que, lorsqu'il n'y a qu'un proton, l'électron est «étalé» à cause du principe d'incertitude. Il essaye de trouver un équilibre entre avoir une énergie *potentielle* coulombienne basse et n'être pas confiné dans un trop petit espace, ce qui lui donnerait une énergie *cinétique* élevée (à cause de la relation d'incertitude $\Delta p\,\Delta x \approx \hbar$). Maintenant, s'il y a deux protons, il y a plus d'espace où l'électron peut avoir une énergie potentielle basse. Il peut s'étaler –en abaissant son énergie cinétique – sans augmenter son énergie potentielle. Le résultat brut est une énergie plus basse que celle d'un atome d'hydrogène. Mais alors, pourquoi l'autre état, $|I\rangle$, a-t-il une énergie plus élevée? Notez que cet état est la *différence* des états $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Du fait de la symétrie de $|1\rangle$ et de $|2\rangle$, la différence doit donner une amplitude nulle pour trouver l'électron à mi-chemin entre les deux protons. Cela signifie que l'électron est un peu plus confiné en volume ce qui lui donne une plus grande énergie.

Nous devons dire que notre traitement approché de l'ion H_2^+ en tant que système à deux états s'effondre complètement dès que les protons sont aussi proches l'un de l'autre qu'ils le sont au minimum de la courbe de la Fig. 10-3, et, par conséquent, nous n'obtenons pas une bonne valeur de l'énergie de liaison. Pour de petites séparations, l'énergie des deux «états», tels que nous les avons définis sur la Fig. 6-1, n'est pas vraiment égale à E_0; il faut alors un traitement quantique plus raffiné.

Supposons que nous demandions maintenant ce qui se passerait si, au lieu de deux protons, nous avions deux objets différents – comme par exemple, un proton et un lithium positif (les deux particules ayant encore une seule charge positive). Dans un tel cas, les deux termes H_{11} et H_{22} du hamiltonien ne seraient plus égaux; ils seraient en fait complètement différents. S'il se trouvait que la différence $(H_{11} - H_{22})$ devienne beaucoup plus grande, en valeur absolue, que $A = -H_{12}$, la force attractive deviendrait très faible comme nous pouvons le voir de la façon suivante.

Si nous substituons $H_{12}H_{21} = A^2$ dans les Eq. (10.3), nous obtenons

$$E = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \frac{H_{11} - H_{22}}{2}\sqrt{1 + \frac{4A^2}{(H_{11} - H_{22})^2}}.$$

Lorsque $H_{11} - H_{22}$ est beaucoup plus grand que A^2, la racine carrée est très proche de

$$1 + \frac{2A^2}{(H_{11} - H_{22})^2}.$$

Les deux énergies sont alors

$$\begin{aligned} E_I &= H_{11} + \frac{A^2}{(H_{11} - H_{22})}, \\ E_{II} &= H_{22} - \frac{A^2}{(H_{11} - H_{22})}. \end{aligned} \tag{10.8}$$

Elles sont maintenant très proches des énergies H_{11} et H_{22} des atomes isolés, elles sont seulement légèrement déplacées par l'amplitude de basculement A.

La différence d'énergie $E_I - E_{II}$ est

$$(H_{11} - H_{22}) + \frac{2A^2}{H_{11} - H_{22}}.$$

La séparation *additionnelle*, due au va-et-vient de l'électron, n'est plus égale à $2A$; elle est plus petite d'un facteur $A/(H_{11} - H_{22})$ qui est maintenant beaucoup plus petit que un. De même, la dépendance de $E_I - E_{II}$ en fonction de la séparation des deux noyaux est beaucoup plus petite que pour l'ion H_2^+ – elle aussi est réduite par le facteur $A/(H_{11} - H_{22})$. Nous pouvons voir maintenant pourquoi l'énergie de liaison des molécules diatomiques asymétriques est généralement très faible.

Avec notre théorie de l'ion H_2^+, nous avons découvert une explication du mécanisme par lequel un électron partagé entre deux protons fournit l'effet d'une force attractive entre les deux protons, même lorsque ceux-ci sont très éloignés. La force attractive vient de ce que l'énergie du système est réduite par la possibilité que l'électron saute d'un proton à l'autre. Au cours d'un tel saut, le système change de configuration, passant de (atome d'hydrogène, proton) à (proton, atome d'hydrogène) ou vice versa. Nous pouvons écrire cela symboliquement comme

$$(\mathrm{H}, \mathrm{p}) \rightleftarrows (\mathrm{p}, \mathrm{H}).$$

Le déplacement d'énergie dû à ce processus est proportionnel à l'amplitude A pour qu'un électron d'énergie $-W_H$ (son énergie de liaison dans l'atome d'hydrogène) puisse aller d'un proton à l'autre.

Pour de grandes distances R entre les deux protons, l'énergie potentielle électrostatique de l'électron est presque nulle dans tout l'espace que l'électron doit parcourir en faisant son saut. Dans cet espace, l'électron se déplace donc presque comme une particule libre dans le vide – mais avec une énergie *négative*! Nous avons vu au chapitre 3 [Eq. (3.7)] que l'amplitude pour qu'une particule d'énergie définie aille d'un endroit à un autre, éloigné de r, est proportionnelle à

$$\frac{e^{(i/\hbar)pr}}{r},$$

où p est l'impulsion correspondant à cette énergie définie. Dans le cas présent, (et en utilisant la formule non relativiste), p est donné par

$$\frac{p^2}{2m} = -W_H. \tag{10.9}$$

Ceci signifie que p est un nombre imaginaire,

$$p = i\sqrt{2mW_H}$$

(l'autre signe pour le radical n'a pas de sens ici).

Nous nous attendons alors à ce que l'amplitude A pour l'ion H_2^+ varie comme

$$A \sim \frac{e^{-(\sqrt{2mW_H}/\hbar)R}}{R} \tag{10.10}$$

pour de grandes distances R entre les deux protons. Le déplacement d'énergie dû à la liaison par l'électron est proportionnel à A, et il y a donc une force attirant les deux protons

l'un vers l'autre, qui est proportionnelle – pour les grands R – à la dérivée de (10.10) par rapport à R.

Finalement, pour être complets, nous pouvons remarquer que, dans le système à deux protons et à un électron, il y a un autre effet qui donne une dépendance en R de l'énergie. Nous l'avons négligé jusqu'ici parce qu'il est peu important – sauf pour les très grandes distances où l'énergie du terme d'échange A a décru exponentiellement et a atteint de très petites valeurs. Le nouvel effet auquel nous pensons est l'attraction électrostatique exercée par le proton sur l'atome d'hydrogène, de même que tout objet chargé attire un objet neutre. Le proton nu crée un champ électrique $\mathcal{E}$ (variant en $1/R^2$) qui s'exerce sur l'atome d'hydrogène. L'atome devient polarisé, et acquiert un moment dipolaire induit proportionnel à $\mathcal{E}$. L'énergie du dipôle est $\mu\mathcal{E}$, qui est proportionnel à $\mathcal{E}^2$ – ou à $1/R^4$. Il y a donc un terme dans l'énergie du système qui décroît comme la quatrième puissance de la distance. (C'est une correction à E_0.) L'énergie tombe avec la distance plus doucement que le déplacement A donné par (10.10); pour une distance suffisamment grande R, elle devient le seul terme qui soit encore important pour donner une variation d'énergie avec R – et c'est par conséquent la seule force qui subsiste. Notez que le terme électrostatique a le même signe pour les deux états de base (la force est attractive, et l'énergie est donc négative). De même pour les deux états stationnaires. Par contre le terme d'échange A a des signes opposés pour les deux états stationnaires.

10-2 Les forces nucléaires

Nous avons vu que le système formé d'un atome d'hydrogène et d'un proton, a une énergie d'interaction, due à l'échange d'un électron, qui varie aux grandes distances R comme

$$\frac{e^{-\alpha R}}{R}, \tag{10.11}$$

où $\alpha = \sqrt{2mW_H}/\hbar$. (On a l'habitude de dire qu'il y a échange d'un électron « virtuel », lorsque – comme c'est le cas ici – l'électron doit sauter à travers une région de l'espace où il a une énergie négative. Plus précisément, un « échange virtuel » signifie que le phénomène implique une interférence quantique entre un état avec échange et un état sans échange.)

Nous pouvons maintenant nous poser la question suivante: pourrait-il se faire que les forces entre d'autres espèces de particules aient une origine analogue? Par exemple, que peut-on dire de la force nucléaire entre un neutron et un proton, ou entre deux protons? Pour essayer d'expliquer la nature des forces nucléaires, Yukawa a posé en hypothèse que la force entre deux nucléons est due à un effet d'échange similaire – mais, dans ce cas, à l'échange virtuel, non pas d'un électron, mais d'une nouvelle particule, qu'il a appelé un « méson ». Aujourd'hui, nous identifions le méson de Yukawa avec le méson π (ou « pion ») qui est produit dans les collisions à haute énergie de protons ou d'autres particules.

Voyons, à titre d'exemple, quel est le genre de force que nous attendons de l'échange d'un pion positif (π^+) de masse m_π, entre un proton et un neutron. De même

qu'un atome d'hydrogène H^0 peut devenir un proton p^+ en donnant un électron e^-,

$$H^0 \rightarrow p^+ + e^-, \tag{10.12}$$

un proton p^+ peut devenir un neutron n^0 en émettant un méson π^+.

$$p^+ \rightarrow n^0 + \pi^+. \tag{10.13}$$

Ainsi, si nous avons un proton en a et un neutron en b séparés par une distance R, le proton peut devenir un neutron en émettant un π^+, qui est ensuite absorbé par le neutron en b, lequel devient un proton. Il y a une énergie d'interaction des deux nucléons (plus pion) qui dépend de l'amplitude A pour l'échange du pion – exactement comme ce que nous avons trouvé pour l'échange de l'électron dans l'ion H_2^+.

Dans le processus (10.12), l'énergie de l'atome H^0 est plus petite que celle du proton d'une quantité W_H (en faisant un calcul non relativiste, et en omettant l'énergie au repos mc^2 de l'électron), si bien que l'électron a une énergie *cinétique* négative – ou une impulsion imaginaire – comme dans (10.9). Dans le processus nucléaire (10.13) le proton et le neutron ont presque les mêmes masses, si bien que le π^+ a une énergie *totale* nulle. La relation entre l'énergie totale E et l'impulsion p pour un pion de masse m_π est

$$E^2 = p^2c^2 + m_\pi^2c^4.$$

Comme E est nulle (ou du moins négligeable en comparaison de m_π), l'impulsion est encore imaginaire:

$$p = im_\pi c.$$

En utilisant les mêmes arguments que nous avons donné pour l'amplitude pour qu'un électron lié pénètre la barrière entre les deux protons, nous obtenons dans le cas nucléaire une amplitude d'échange qui devrait, pour les grands R, aller comme

$$\frac{e^{-(m_\pi c/\hbar)R}}{R}. \tag{10.14}$$

L'énergie d'interaction est proportionnelle à A et elle varie donc de la même façon. Nous obtenons une forme de variation d'énergie que l'on appelle *potentiel de Yukawa* entre deux nucléons. Incidemment, nous avons déjà obtenu la même formule directement à partir de l'équation différentielle pour le mouvement d'un pion dans le vide [voir chapitre 28, Vol. II, Eq. (28.18)].

En utilisant les mêmes arguments que nous avons donnés pour l'amplitude pour deux protons (ou entre deux neutrons) qui résulte de l'échange d'un pion *neutre* (π^0). Le processus de base est maintenant

$$p^+ \rightarrow p^+ + \pi^0. \tag{10.15}$$

Un proton peut émettre un π^0 virtuel, tout en restant un proton. Si nous avons deux protons, le proton No. 1 peut émettre un π^0 virtuel qui est absorbé par le proton No. 2. A la fin, nous avons encore deux protons. C'est quelque peu différent du cas de l'ion H_2^+. Dans ce dernier cas le H^0 passait dans un état différent – le proton – après avoir émis

l'électron. Nous supposons maintenant qu'un proton peut émettre un π^0 sans changer ses caractéristiques. En fait, de tels processus sont observés dans les collisions à haute énergie. Le processus est analogue à celui où un électron émet un photon et est encore un électron à la fin:

$$\mathrm{e} \rightarrow \mathrm{e} + \text{photon}. \tag{10.16}$$

Nous ne « voyons » pas les photons à l'intérieur des électrons avant qu'ils soient émis ou après qu'ils soient absorbés et leur émission ne change pas la « nature » de l'électron.

Pour en revenir aux deux protons, il y a une énergie d'interaction qui vient de l'amplitude A pour qu'un proton émette un pion neutre qui voyage (avec une impulsion imaginaire) jusqu'à l'autre proton et y est absorbé. Cette amplitude est encore proportionnelle à (10.14), m étant la masse du pion neutre. Des arguments identiques donnent une énergie d'interaction égale pour deux neutrons. Comme les forces nucléaires (en oubliant les effets électriques) entre neutron et proton, entre proton et proton, et entre neutron et neutron sont les mêmes, nous en concluons que les masses des pions chargés et neutres doivent être les mêmes. Expérimentalement, les masses sont en fait très proches et la petite différence est à peu près ce qu'on peut attendre des corrections de self-énergie électrique (voir chapitre 28, Vol. II).

Il y a d'autres sortes de particules – comme les mésons K – qui peuvent être échangées entre les deux nucléons. Il est aussi possible d'échanger deux pions en même temps. Mais tous ces autres « objets » échangés ont une masse au repos m_x plus grande que la masse du pion m_π et conduisent à un terme dans l'amplitude d'échange qui varie comme

$$\frac{e^{-(m_x c/\hbar)R}}{R}.$$

Ces termes disparaissent plus vite que le terme à un méson avec les R croissants. Personne ne sait aujourd'hui comment calculer ces termes à masses élevées, mais pour des valeurs de R suffisamment grandes seul le terme à un pion survit. Et, de fait, les expériences qui ne dépendent que des interactions nucléaires à grande distance montrent que l'énergie d'interaction est telle que la prédit la théorie de l'échange d'un pion.

Dans la théorie classique de l'électricité et du magnétisme, l'interaction coulombienne électrostatique et le rayonnement de lumière par une charge accélérée sont en étroite relation – tous deux proviennent des équations de Maxwell. Nous avons vu que, dans la théorie quantique, la lumière peut être représentée par des excitations quantiques correspondant aux oscillations harmoniques d'un champ électromagnétique classique enfermé dans une boîte. Par ailleurs, la théorie quantique peut être construite en décrivant la lumière en termes de particules – les photons – qui obéissent à la statistique de Bose. Nous avons insisté, dans la section 4-5, sur le fait que ces deux points de vue différents donnent toujours des solutions identiques. Le deuxième point de vue peut-il être appliqué de façon à décrire complètement *tous* les effets électromagnétiques? En particulier, si nous voulons décrire le champ électromagnétique uniquement en termes de Bose – c'est-à-dire en termes de photons – à quoi la force coulombienne sera-t-elle due?

Du point de vue « particule », l'interaction coulombienne entre deux électrons *provient de l'échange d'un photon virtuel.* Un électron émet un photon – comme dans la réaction (10.16) – qui va jusqu'au deuxième électron où il est absorbé dans la réaction opposée. L'énergie d'interaction est encore donnée

par une formule comme (10.14), mais où m_π est maintenant remplacé par la masse au repos du photon – qui est nulle. L'échange virtuel d'un photon entre deux électrons donne donc une énergie d'interaction qui varie simplement comme l'inverse de R, distance entre les deux électrons – exactement comme l'énergie potentielle coulombienne habituelle! Dans la théorie corpusculaire de l'électromagnétisme, le processus d'échange d'un photon virtuel explique tous les phénomènes électrostatiques.

10-3 La molécule d'hydrogène

Le système à deux états que nous allons examiner maintenant est la molécule d'hydrogène neutre H_2. Elle est évidemment plus compliquée à comprendre puisqu'elle a deux électrons. De nouveau, nous commençons en nous demandant ce qui se passe si les deux protons sont bien séparés. Mais maintenant nous avons deux électrons à ajouter. Pour ne pas les confondre, nous appellerons un des électrons «l'électron a» et l'autre «l'électron b». Nous pouvons encore imaginer deux états possibles. Une des possibilités est que «l'électron a» soit près du premier proton et que «l'électron b» soit près du second comme sur la Fig. 10-4 (a). Nous avons tout simplement deux atomes d'hydrogène. Nous appellerons cet état, l'état $|1\rangle$. Il y a encore une autre possibilité: que «l'électron b» soit près du premier proton et que «l'électron a» soit près du second. Nous appelons cet état $|2\rangle$. A cause de la symétrie de la situation, ces deux possibilités doivent être équivalentes du point de vue de l'énergie, mais, comme nous le verrons, l'énergie du système n'est *pas* simplement la somme des énergies des deux atomes d'hydrogène. Nous devons aussi dire qu'il y a de nombreuses autres possibilités. Par exemple, «l'électron a» pourrait être près du premier proton et «l'électron b» pourrait être dans un autre état autour du *même* proton. Nous oublierons un tel cas, car il conduirait certainement à une énergie plus élevée due à la forte répulsion coulombienne entre les deux électrons. Pour un traitement plus précis, il faudrait inclure ces états, mais nous pouvons obtenir l'essentiel de la liaison moléculaire en considérant seulement les deux états de la Fig. 10-4. A ce niveau d'approximation nous pouvons décrire tout état en donnant l'amplitude $\langle 1|\phi\rangle$ pour être dans l'état $|1\rangle$ et l'amplitude $\langle 2|\phi\rangle$ pour être dans l'état $|2\rangle$. En d'autres termes, le vecteur d'état $|\phi\rangle$ peut être

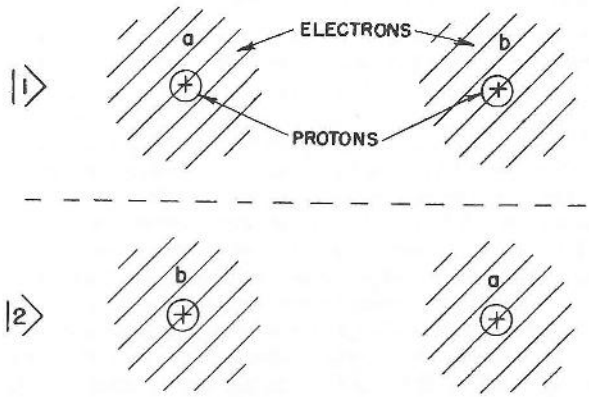


Fig. 10-4. Un ensemble d'états de base pour la molécule H_2.

écrit comme une combinaison linéaire

$$|\phi\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|\phi\rangle.$$

Pour continuer, nous supposons – comme d'habitude – qu'il y a une certaine amplitude A pour que les électrons se déplacent dans l'espace entre les protons et pour qu'ils échangent leurs positions. Cette possibilité d'échange signifie que l'énergie du système a deux valeurs possibles séparées, comme nous l'avons vu pour les autres systèmes à deux états. De même que pour l'ion d'hydrogène moléculaire, la séparation est très petite lorsque la distance entre les protons est grande. Lorsque les protons se rapprochent l'un de l'autre, l'amplitude pour que les électrons aillent d'avant en arrière augmente et la séparation augmente aussi. L'abaissement de l'état d'énergie inférieur signifie qu'il y a une force attractive qui tire les atomes l'un vers l'autre. De nouveau, les niveaux d'énergie s'élèvent lorsque les protons sont très proches l'un de l'autre, à cause de la répulsion coulombienne. Le résultat final brut est que les deux états stationnaires ont des énergies qui varient avec la distance comme le montre la Fig. 10-5. Pour une distance d'environ 0,74 A, le niveau d'énergie inférieur passe par un minimum; c'est la distance proton – proton de la vraie molécule d'hydrogène.

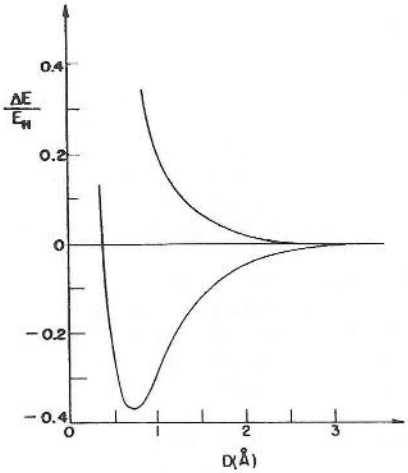


Fig. 10-5. Les niveaux d'énergie de la molécule H_2 en fonction de la distance D entre les protons. ($E_h = 13{,}6$ ev.)

Vous avez probablement trouvé une objection. Qu'avons-nous fait pour tenir compte de ce que les deux électrons sont des particules identiques? Nous les avons appelé «électron a» et «électron b» mais il n'y a en réalité aucune façon de dire lequel est a et lequel est b. Or nous avons dit au chapitre 4 que pour deux électrons – qui sont des particules de Fermi – si l'on obtient deux façons pour que quelque chose se passe en échangeant les électrons, alors les deux amplitudes interfèrent avec un signe *négatif*. Ceci signifie que si nous échangeons les électrons le signe de l'amplitude doit changer aussi. Nous venons juste de conclure, cependant, que

l'état lié de la molécule d'hydrogène devrait être (à $t = 0$)

$$|II\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle).$$

Cependant, d'après nos règles du chapitre 4, cet état n'est pas permis. Si nous échangeons les noms des électrons, nous obtenons l'état

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |1\rangle),$$

et nous avons le même signe au lieu du signe opposé.

Ces arguments ne sont corrects que *si les deux électrons ont le même spin.* Il est exact que si les électrons ont tous les deux leur spin en haut (ou en bas), le seul état autorisé est

$$|I\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle).$$

Avec cet état, l'échange des deux électrons donne

$$(|2\rangle - |1\rangle),$$

ce qui est $-|I\rangle$ comme il se doit. Donc, si nous approchons l'un de l'autre deux atomes d'hydrogène ayant les directions des spins des électrons parallèles, ils peuvent passer dans l'état $|I\rangle$, mais non dans l'état $|II\rangle$. Mais remarquez que cet état $|I\rangle$ est l'état d'énergie *supérieur*. Sa courbe d'énergie en fonction de la distance n'a pas de minimum. Les deux atomes d'hydrogène se repousseront toujours et ne formeront pas de molécule. Nous concluons donc que la molécule d'hydrogène ne peut pas exister avec ses électrons ayant leurs spins parallèles. Et ceci est exact.

Par ailleurs, notre état $|II\rangle$ est parfaitement symétrique pour les deux électrons. En fait, si nous échangeons l'électron que nous appelons a avec celui que nous appelons b, nous obtenons encore exactement le même état. Nous avons vu, dans la section 4-7, que, si deux particules de Fermi sont dans le même état, elles *doivent* avoir des spins opposés. La molécule d'hydrogène liée doit donc avoir un électron avec son spin en haut et l'autre avec son spin en bas.

Toute cette histoire de molécule d'hydrogène devient vraiment quelque peu compliquée si nous voulons inclure les spins des protons. Il n'est plus possible, alors, de considérer la molécule comme un système à *deux* états. Il faudrait vraiment la considérer comme un système à *huit* états – il y a quatre arrangements de spin possibles pour chacun de nos états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ – si bien que nous étions vraiment en train de simplifier un peu trop en négligeant les spins. Nos conclusions finales sont cependant correctes.

Nous avons trouvé que l'état d'énergie la plus basse – le seul état lié – de la molécule H_2 a les deux électrons avec des spins opposés. Le moment angulaire total dû au spin des électrons est nul. Par ailleurs, deux atomes d'hydrogène voisins avec leurs spins parallèles – et donc avec un moment angulaire total $\hbar$ – doivent être dans un état d'énergie plus élevé (non lié); les deux atomes se repoussent. Il y a une corrélation intéressante entre

les spins et les énergies qui constitue une autre illustration de quelque chose que nous avons déjà mentionné: il semble y avoir une énergie d'«interaction» entre deux spins puisque l'énergie est plus élevée dans le cas où les spins sont parallèles que lorsqu'ils sont opposés. Vous pourriez dire – en un certain sens – que les spins essayent de se mettre antiparallèles et, en faisant ainsi, ils ont la possibilité de libérer de l'énergie – non pas à cause de l'énergie magnétique – mais à cause du principe d'exclusion.

Nous avons vu dans la section 10-1 que la liaison de deux ions *différents* au moyen d'un *seul* électron est probablement faible. Ceci n'est *pas* vrai pour la liaison par *deux* électrons. Supposez que les deux protons de la Fig. 10-4 soient remplacés par deux ions quelconques (ayant des couches électroniques complètes et une seul charge ionique), et que les énergies de liaison de chaque électron soient différentes. Les énergies des états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ seraient encore égales puisque dans chacun de ces états nous avons un électron lié avec chaque ion. Nous avons donc la séparation habituelle proportionnelle à A. La liaison à deux électrons est des plus répandues – c'est la plus commune des liaisons de valence. Les liaisons chimiques mettent habituellement en jeu ce basculement des électrons entre deux atomes. Quoique deux atomes puissent être liés par un seul électron, c'est relativement rare – car il faut que certaines conditions soient exactement remplies.

Finalement, il nous faut ajouter que si l'énergie due à l'attraction d'un électron par l'un des noyaux est beaucoup plus grande que celle due à l'autre, ce que nous avons dit sur la possibilité d'ignorer les autres états possibles n'est plus vrai. Supposez que le noyau a (ou l'ion positif) attire l'électron beaucoup plus fortement que le noyau b. Il peut alors arriver que l'énergie totale soit encore très basse, même lorsque les électrons sont tous les deux près du noyau a, aucun n'étant près de b. La forte attraction par l'un des ions peut faire plus que compenser la répulsion mutuelle des deux électrons. Si elle la compense, on peut avoir une grande amplitude pour trouver les deux électrons en a (qui est alors un ion négatif) et une petite amplitude pour trouver un électron en b, et ceci pour l'état d'énergie la plus basse. Cet état ressemble à un ion négatif près d'un ion positif. C'est en fait ce qui se passe pour une molécule «ionique» comme ClNa. Vous pouvez voir que tous les intermédiaires entre la liaison covalente et la liaison ionique sont possibles.

Vous pouvez commencer à voir maintenant comment on peut comprendre beaucoup de phénomènes chimiques à l'aide de la description quantique.

10-4 La molécule de benzène

Les chimistes ont inventé de jolis diagrammes pour représenter les molécules organiques compliquées. Nous allons discuter maintenant l'une des plus intéressantes d'entre elles – la molécule de benzène, qui est représentée sur la Fig. 10-6. Elle contient six atomes de carbone et six atomes d'hydrogène disposés de façon symétrique. Chaque trait du diagramme représente une paire d'électrons, de spins opposés, en train de danser la danse de la liaison covalente. Chaque atome d'hydrogène apporte un électron et chaque atome de carbone apporte quatre électrons, ce qui fait un total de trente électrons. (Il y a deux électrons de plus près du noyau de carbone qui forment la première couche ou couche K. Ils ne sont pas représentés, car ils sont si fortement liés qu'ils ne contribuent pas sensiblement à la liaison covalente.) Chaque trait de la figure représente donc une *liaison* ou paire d'électrons

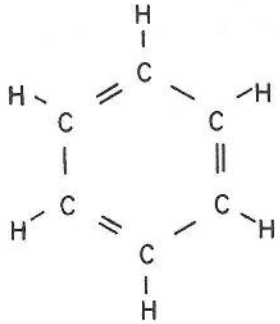


Fig. 10-6. La molécule de benzène, C_6H_6.

et les doubles liaisons signifient qu'il y a deux *paires* d'électrons reliant une paire d'atomes de carbone sur deux.

Il y a un mystère concernant cette molécule de benzène. Nous pouvons calculer l'énergie qu'il faudrait, en principe, pour former ce composé chimique, car les chimistes ont mesuré les énergies des différents composés qui mettent en jeu différents morceaux de l'anneau – par exemple, ils connaissent l'énergie d'une des doubles liaisons en étudiant l'éthylène, et ainsi de suite. Nous pouvons donc calculer l'énergie totale que nous attendons pour la molécule de benzène. L'énergie réelle de l'anneau est pourtant beaucoup plus basse que ce que nous obtenons par un tel calcul; l'anneau est beaucoup plus fortement lié que ce qu'on attendrait d'un « système à double liaison non saturée ». D'habitude, un système à double liaison qui ne forme pas un tel anneau est facilement attaqué chimiquement du fait de son énergie relativement haute – les doubles liaisons peuvent être facilement cassées par addition d'autres hydrogènes. Mais l'anneau du benzène est très durable et il est difficile à casser. En d'autres termes, le benzène a une énergie beaucoup plus basse que ce que vous calculeriez d'après ses liaisons.

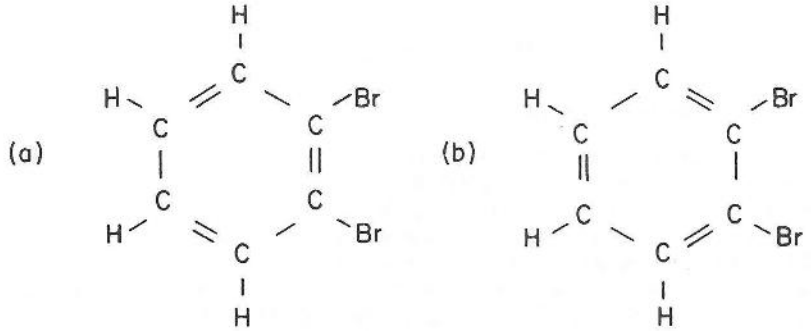


Fig. 10-7. Deux possibilités pour l'ortho-dibromobenzène. Les deux atomes de brome peuvent être séparés par une simple liaison ou par une double liaison.

Il y a encore un autre mystère. Supposons que nous remplacions deux atomes d'hydrogène adjacents par des atomes de brome pour former de l'ortho-dibromobenzène. On peut faire cela de deux façons, comme le montre la Fig. 10-7. Les bromes peuvent être, soit aux extrémités d'une double liaison comme dans la partie (a) de la figure, soit aux extrémités d'une simple liaison comme en (b). On penserait donc que l'ortho-dibromobenzène doit avoir deux différentes formes, mais non. Il n'y a qu'un seul composé*.

Nous voudrions maintenant résoudre ces mystères – et peut-être avez-vous déjà deviné comment: en remarquant, bien entendu, que l'« état fondamental » de l'anneau de benzène est en fait un système à deux états. Nous pouvons imaginer que les liaisons du benzène peuvent être disposées selon l'un ou l'autre des arrangements de la Fig. 10-8. Vous allez dire, « mais ils sont identiques; ils doivent avoir la même énergie ». Évidemment. Et c'est pour cette raison qu'on doit les analyser comme un système à deux états. Chaque état représente une configuration différente de l'ensemble des électrons, et il y a une certaine amplitude A pour que tout le paquet passe d'un arrangement à l'autre – il y a une certaine chance pour que les électrons puissent passer d'une façon de danser à l'autre.

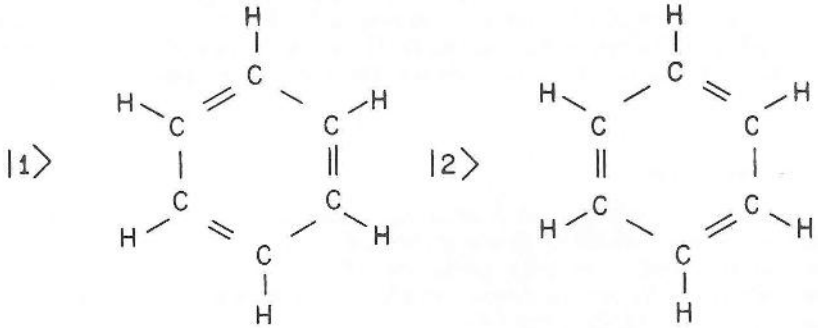


Fig. 10-8. Un ensemble d'états de base pour la molécule de benzène.

Comme nous l'avons vu, cette probabilité de basculement fait qu'une superposition des deux états a une énergie plus basse que celle que vous calculeriez en regardant séparément l'une ou l'autre des deux figures de 10-8. Il y a deux états stationnaires – l'un avec une énergie plus élevée et l'autre avec une énergie plus basse que la valeur attendue. Si bien qu'en fait, l'état normal réel (de plus basse énergie) du benzène n'est aucune des deux possibilités de la Fig. 10-8, mais il a une amplitude $1/\sqrt{2}$ pour être dans chacun des états indiqués. C'est le seul état qui intervient dans la chimie du benzène aux températures normales. Incidemment, l'état supérieur existe aussi; nous pouvons l'affirmer parce que le benzène

* Nous simplifions un peu trop. Initialement, les chimistes pensaient qu'il devrait y avoir *quatre* formes de dibromobenzène: deux formes avec les bromes sur des atomes de carbone adjacents (ortho-dibromobenzène), une troisième forme avec les bromes sur les carbones non adjacents les plus proches (méta-dibromobenzène), et une quatrième forme avec les bromes opposés l'un à l'autre (para-dibromobenzène). Ils n'ont cependant trouvé que trois formes – il n'y a qu'*une* forme pour la molécule ortho.

absorbe fortement la lumière ultraviolette de fréquence $\omega = (E_I - E_{II})/\hbar$. Vous vous rappelez que pour l'ammoniac, où c'est un ensemble de trois protons qui bascule d'avant en arrière, la séparation en énergie est dans la région des ondes centimétriques. Pour le benzène ce sont des électrons qui basculent, et comme ils sont beaucoup plus légers ils le font beaucoup plus aisément ce qui fait que le coefficient A est beaucoup plus grand. Le résultat est que la différence d'énergie est beaucoup plus grande aussi – de l'ordre de 1,5 ev, énergie d'un photon ultraviolet*.

Que se passe-t-il si nous substituons des bromes? De nouveau, les deux « possibilités » de la Fig. 10-7 représentent deux configurations électroniques différentes. La seule différence est que les deux états de base ont des énergies légèrement différentes. L'état stationnaire de plus basse énergie sera encore une combinaison linéaire des deux états, mais avec des amplitudes inégales. L'amplitude pour l'état $|1\rangle$ pourrait avoir une valeur comme $\sqrt{2/3}$ par exemple, alors que pour l'état $|2\rangle$ elle serait $\sqrt{1/3}$. Nous ne pouvons pas l'affirmer sans information supplémentaire, mais dès que les deux énergies H_{11} et H_{22} ne sont plus égales, les deux amplitudes C_1 et C_2 n'ont plus des modules égaux. Cela signifie, bien entendu, qu'une des possibilités indiquées sur la figure est plus probable que l'autre, mais les électrons sont suffisamment mobiles pour qu'il y ait une amplitude pour chacune des deux. L'autre état a des amplitudes différentes (par exemple $\sqrt{1/3}$ et $-\sqrt{2/3}$) mais il a une énergie supérieure. Il n'y a qu'un état pour l'énergie la plus basse et non deux comme la théorie naïve avec des liaisons chimiques fixes le suggérerait.

10-5 Les colorants

Nous allons vous donner encore un exemple chimique de phénomène à deux états – cette fois-ci pour des molécules de plus grande taille. Il s'agit de la théorie des colorants. Beaucoup de colorants – en fait, la plupart des colorants artificiels – ont une caractéristique intéressante; ils ont une sorte de symétrie. La Fig. 10-9 représente un ion d'un colorant particulier appelé le magenta,

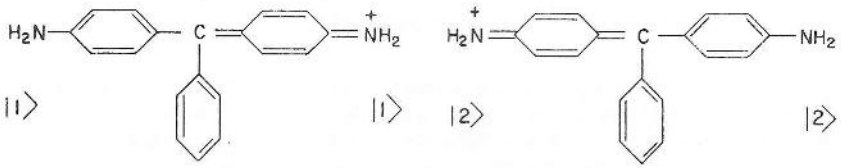


Fig. 10-9. Les deux états de base de la molécule d'un colorant, le magenta.

*Ce que nous venons de dire prête un peu à confusion. L'absorption de lumière ultraviolette serait très faible pour le système à deux états que nous avons pris pour le benzène, car l'élément de matrice du moment dipolaire entre les deux états est nul. (Les deux états sont électriquement symétriques si bien que le moment dipolaire est nul et d'après notre formule [9.55] la lumière n'est pas absorbée.) S'il n'y avait que ces deux états, l'existence du niveau supérieur aurait dû être démontrée d'une autre façon. Une théorie plus complète du benzène, commençant avec un plus grand nombre d'états de base (tels que ceux ayant des doubles liaisons adjacentes) montre cependant que les vrais états stationnaires du benzène sont légèrement distordus par rapport à ceux que nous avons trouvés. Le moment dipolaire résultant autorise la transition que nous avons mentionnée dans le texte – par absorption de lumière ultraviolette.

qui a une couleur rouge pourpre. Sa molécule a trois structures en anneau dont deux sont des anneaux de benzène. La troisième n'est pas exactement comme un anneau de benzène, car elle n'a que deux doubles liaisons. La figure montre deux dispositions également satisfaisantes, et nous pouvons deviner qu'elles doivent avoir des énergies égales. Mais il y a une certaine amplitude pour que tous les électrons basculent d'un arrangement à l'autre, ce qui revient à déplacer la double liaison manquante d'une extrémité à l'autre. Comme l'amplitude de basculement met en jeu un très grand nombre d'électrons, sa valeur est quelque peu plus basse que dans le cas du benzène, et la différence en énergie entre les deux états stationnaires est plus petite. On a néanmoins encore les deux états stationnaires habituels $|I\rangle$ et $|II\rangle$ qui sont la somme et la différence des deux états de base indiqués sur la figure. La séparation en énergie entre $|I\rangle$ et $|II\rangle$ se trouve être égale à l'énergie d'un photon de la région optique. Si l'on envoie de la lumière sur la molécule, elle absorbe très fortement une fréquence et elle apparaît brillamment colorée. C'est pourquoi c'est un colorant!

Une autre caractéristique intéressante d'une telle molécule de colorant est que, dans les deux états de base indiqués, le centre de gravité de la charge électrique se situe à des positions différentes. D'où il résulte que la molécule devrait être fortement affectée par un champ électrique. Nous avions un effet similaire dans la molécule d'ammoniac. Évidemment, nous pouvons l'analyser en utilisant exactement les mêmes mathématiques, à condition que nous connaissions les nombres E_0 et A. On les obtient généralement à partir de l'expérience. Si on fait des mesures avec beaucoup de colorants, il est souvent possible de deviner ce qui va se passer avec une molécule de colorant légèrement différente. Du fait du grand déplacement de la position du centre de charge électrique, la valeur de μ dans la formule (9.55) est grande et la substance a une grande probabilité d'absorber de la lumière ayant la fréquence caractéristique $2A/\hbar$. Par conséquent ces substances sont non seulement colorées, mais elles le sont très fortement – une petite quantité de matière peut absorber beaucoup de lumière.

Le taux de basculement – et par conséquent A – est très sensible à la structure complète de la molécule. En changeant A, on change la séparation en énergie et avec elle la couleur du colorant. Également, les molécules n'ont pas besoin d'être parfaitement symétriques. Nous avons vu que le même phénomène fondamental subsiste avec de légères modifications, même s'il y a quelques petites asymétries. On peut modifier les couleurs en introduisant de légères asymétries dans les molécules. Ainsi, un autre colorant important, le vert malachite, est très semblable au magenta, mais deux des hydrogènes sont remplacés par CH_3. La couleur est différente parce que A est modifié et que le taux de basculement est différent.

10-6 Le hamiltonien d'une particule de spin un demi dans un champ magnétique

Nous voudrions maintenant discuter le système à deux états que constitue un objet de spin un demi. Une partie de ce que nous allons dire a déjà été dit dans les chapitres précédents, mais le refaire ne peut que vous aider à éclaircir quelques-uns des points les plus troublants. Nous pouvons considérer un électron au repos comme un système à deux états. Quoique nous n'allions discuter ici que d'« un électron », ce que nous trouverons sera vrai de *toute* particule de spin un demi. Supposez que nous choisissions comme états de base $|1\rangle$ et $|2\rangle$ les états pour lesquels la composante le long de z du spin de l'électron est $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$.

Ces états sont évidemment les mêmes que ceux que nous avons appelés (+) et (−) au chapitre précédent. Pour garder cohérentes les notations de ce chapitre, nous appellerons cependant $|1\rangle$ l'état de spin «plus» et $|2\rangle$ l'état de spin «moins» – où «plus» et «moins» se rapportent au moment angulaire dans la direction z.

Tout état possible ψ d'un électron peut être décrit comme dans l'Eq. (10.1), en donnant l'amplitude C_1 pour que l'électron soit dans l'état $|1\rangle$ et l'amplitude C_2 pour qu'il soit dans l'état $|2\rangle$. Pour traiter ce problème, il nous faut connaître le hamiltonien pour ce système à deux états – c'est-à-dire pour un électron dans un champ magnétique. Nous commençons par le cas particulier d'un champ magnétique dans la direction z.

Supposons que le vecteur **B** n'ait qu'une composante B_z. D'après la définition des deux états de base (c'est-à-dire spins parallèles ou antiparallèles à **B**) nous savons qu'il y a déjà deux états stationnaires d'énergie définie dans le champ magnétique. L'état $|1\rangle$ correspond à une énergie* égale à $-\mu B_z$ et l'état $|2\rangle$ à $+\mu B_z$. Le hamiltonien doit être très simple dans ce cas puisque C_1, l'amplitude pour être dans l'état $|1\rangle$, n'est pas affectée par C_2 et vice versa:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dC_1}{dt} &= E_1 C_1 = -\mu B_z C_1, \\ i\hbar \frac{dC_2}{dt} &= E_2 C = +\mu B_z C_2. \end{aligned} \tag{10.17}$$

Dans ce cas particulier le hamiltonien est

$$\begin{aligned} H_{11} &= -\mu B_z, & H_{12} &= 0, \\ H_{21} &= 0, & H_{22} &= +\mu B_z. \end{aligned} \tag{10.18}$$

Nous savons donc ce qu'est le hamiltonien pour un champ magnétique dans la direction z, et nous connaissons les énergies des états stationnaires.

Supposons maintenant que le champ ne soit *pas* dans la direction z. Quel est alors le hamiltonien? Comment les éléments de matrice sont-ils modifiés si le champ n'est pas dans la direction z? Nous allons faire l'hypothèse qu'il y a une sorte de principe de superposition pour les termes du hamiltonien. Plus précisément, nous allons supposer que, si deux champs magnétiques sont superposés, les termes du hamiltonien s'ajoutent simplement – si nous connaissons le H_{ij} pour un pur B_z et si nous connaissons le H_{ij} pour un pur B_x, alors le H_{ij} pour B_z et B_x ensemble en est simplement la somme. Ceci est certainement vrai si nous ne considérons que des champs dans la direction z – si nous doublons B_z, alors tous les H_{ij} sont doublés. Nous supposons donc que H est linéaire par rapport au champ **B**. C'est tout ce dont nous avons besoin pour trouver H_{ij} pour n'importe quel champ magnétique.

Supposons que nous ayons un champ constant **B**. Nous *pourrions* avoir choisi notre axe z dans la direction du champ et nous aurions alors trouvé deux états stationnaires d'énergie $\mp \mu B$. Le fait de choisir nos axes dans des directions différentes ne change pas la *physique*. Notre *description* des états stationnaires sera différente, mais leurs énergies *seront encore*

* Nous prenons l'énergie au repos m_0c^2 pour notre «zéro» d'énergie et nous traitons le moment magnétique de l'électron comme un nombre *négatif*, puisqu'il est opposé au spin.

$\mp \mu B$ – c'est-à-dire,

$$E_I = -\mu\sqrt{B_x^2 + B_y^2 + B_z^2}$$

et

$$E_{II} = +\mu\sqrt{B_x^2 + B_y^2 + B_z^2}. \tag{10.19}$$

La suite du jeu est facile. Nous avons ici les formules des énergies. Nous voulons un hamiltonien linéaire en B_x, B_y et B_z, qui donne ces énergies quand il est employé dans notre formule générale de l'Eq. (10.3). Le problème: trouver le hamiltonien. Remarquez d'abord que la séparation des énergies est symétrique, avec une valeur moyenne de zéro. En regardant l'Eq. (10.3), nous voyons directement qu'il faut

$$H_{22} = -H_{11}.$$

(Remarquez que ceci vérifie ce que nous savions déjà lorsque B_x et B_y étaient tous les deux nuls; dans ce cas $H_{11} = -\mu B_z$ et $H_{22} = \mu B_z$.) Si maintenant nous écrivons que les énergies dans (10.3) sont égales à celles de (10.19), nous avons

$$\left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2}\right)^2 + |H_{12}|^2 = \mu^2(B_x^2 + B_y^2 + B_z^2). \tag{10.20}$$

(Nous avons également utilisé le fait que $H_{21} = H_{12}^*$, si bien que $H_{12}\,H_{21}$ peut aussi être écrit comme $|H_{12}|^2$.) Toujours dans le cas particulier d'un champ dans la direction z, ceci donne

$$\mu^2 B_z^2 + |H_{12}|^2 = \mu^2 B_z^2.$$

Clairement, $|H_{12}|$ doit être nul dans ce cas particulier ce qui veut dire que H_{12} ne peut contenir aucun terme en B_z. (Rappelez-vous que nous avons dit que tous les termes devaient être linéaires en B_x, B_y et B_z.)

Jusqu'ici, nous avons donc découvert que H_{11} et H_{22} ont des termes en B_z, tandis que H_{12} et H_{21} n'en ont pas. Nous pouvons facilement deviner une solution de l'Eq. (10.20), telle que

$$H_{11} = -\mu B_z,$$

$$H_{22} = \mu B_z, \tag{10.21}$$

et

$$|H_{12}|^2 = \mu^2(B_x^2 + B_y^2).$$

Et il se trouve que c'est la *seule* façon dont on peut le faire!

«Attendez» – allez-vous dire – «H n'est pas linéaire en B; l'Eq. (10.21) donne $H_{12} = \mu\sqrt{B_x^2 + B_y^2}$.» Pas nécessairement. Il y a une autre possibilité qui donne une expression linéaire, à savoir,

$$H_{12} = \mu(B_x + iB_y).$$

Il y a en fait plusieurs possibilités semblables; plus généralement, nous pourrions écrire

$$H_{12} = \mu(B_x \pm iB_y)e^{i\delta},$$

où δ est une phase arbitraire. Quel signe et quelle phase devons-nous utiliser? Il se trouve que vous pouvez choisir n'importe quel signe et n'importe quelle phase et que les résultats

physiques seront toujours les mêmes. Le choix est donc matière à convention. Des gens, avant nous, ont décidé d'utiliser le signe – et de prendre $e^{i\delta} = -1$. Nous pouvons tout aussi bien les suivre et écrire

$$H_{12} = -\mu(B_x - iB_y), \qquad H_{21} = -\mu(B_x + iB_y).$$

(Incidemment, ces conventions sont reliées de façon cohérente à quelques-uns des choix arbitraires que nous avons faits dans le chapitre 6.)

Le hamiltonien complet pour un électron dans un champ magnétique quelconque est donc

$$\begin{aligned} H_{11} &= -\mu B_z, & H_{12} &= -\mu(B_x - iB_y), \\ H_{21} &= -\mu(B_x + iB_y), & H_{22} &= +\mu B_z. \end{aligned} \tag{10.22}$$

Et les équations pour les amplitudes C_1 et C_2 sont

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dC_1}{dt} &= -\mu[B_z C_1 + (B_x - iB_y)C_2], \\ i\hbar \frac{dC_2}{dt} &= -\mu[(B_x + iB_y)C_1 - B_z C_2]. \end{aligned} \tag{10.23}$$

Nous avons donc découvert les « équations du mouvement pour les états de spin » d'un électron dans un champ magnétique. Nous les avons devinées en employant quelques arguments physiques, mais le seul test réel d'un hamiltonien consiste à vérifier l'accord entre ces prédictions et l'expérience. D'après toutes les vérifications qui ont été faites, ces équations sont correctes. En fait, quoique nos arguments n'aient été donnés que pour des champs constants, le hamiltonien que nous avons écrit est également correct pour des champs magnétiques qui varient avec le temps. Nous pouvons donc utiliser l'Eq. (10.23) pour étudier toutes sortes de problèmes intéressants.

10-7 L'électron avec spin dans un champ magnétique

Exemple numéro un: nous partons avec un champ constant dans la direction z. Il n'y a que deux états stationnaires d'énergies $\mp\mu B_z$. Supposez que nous ajoutions un champ faible, dans la direction x. Les équations ressemblent alors à celles de notre vieux problème à deux états. Nous avons une fois de plus toute l'histoire de basculement et les niveaux d'énergie sont un petit peu séparés l'un de l'autre. Faisons maintenant varier la composante x du champ avec le temps – comme $\cos\omega t$ par exemple. Les équations sont alors les mêmes que celles que nous avions, lorsque nous avions placé une molécule d'ammoniac dans un champ oscillant, au chapitre 9. Vous pouvez calculer tous les détails de la même façon. Nous trouverons qu'un champ oscillant cause des transitions de l'état $+z$ à l'état $-z$ – et vice versa – lorsque le champ horizontal oscille près de la fréquence de résonance $\omega_0 = 2\mu B_z/\hbar$. *Ceci constitue la théorie quantique du phénomène de résonance magnétique que nous avons décrit dans le chapitre 35 du volume II (voir appendice).*

Il est également possible de faire un maser qui utilise un système de spin un demi. On utilise un appareil de Stern-Gerlach pour produire un faisceau de particules polarisées le long de

la direction $+z$, puis on envoie celles-ci dans une cavité contenant un champ magnétique constant. Les champs oscillants, à l'intérieur de la cavité, peuvent se coupler avec le moment magnétique et induire des transitions qui restituent de l'énergie à la cavité.

Examinons maintenant la question suivante. Supposons que nous ayons un champ magnétique **B** qui pointe dans une direction définie par les angles polaire θ et azimutal ϕ, comme sur la Fig. 10-10. Supposons de plus qu'il y ait un électron, préparé avec son spin pointant le long du champ. Quelles sont les amplitudes C_1 et C_2 pour un tel électron? Autrement dit, en appelant $|\psi\rangle$ l'état de l'électron, nous voulons écrire

$$|\psi\rangle = |1\rangle C_1 + |2\rangle C_2,$$

où C_1 et C_2 sont définis par:

$$C_1 = \langle 1|\psi\rangle, \qquad C_2 = \langle 2|\psi\rangle,$$

et où nous appelons $|1\rangle$ et $|2\rangle$ ce que nous avons l'habitude d'appeler $|\,+\rangle$ et $|-\rangle$ (par rapport à notre axe z).

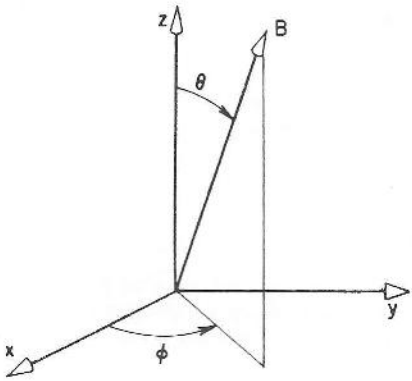


Fig. 10-10. La direction de B est définie par l'angle polaire θ et par l'angle azimutal ϕ.

La réponse à cette question est également contenue dans nos équations générales pour les systèmes à deux états. Tout d'abord, nous savons que, puisque le spin de l'électron est parallèle à **B**, l'électron est dans un état stationnaire, d'énergie $E_I = -\mu B$. Par conséquent, C_1 et C_2 doivent tous les deux varier comme $e^{-iE_I t/\hbar}$, comme dans l'Eq. (9.18); et leurs coefficients a_1 et a_2 sont donnés par (10.5), c'est-à-dire

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{H_{12}}{E_I - H_{11}}. \tag{10.24}$$

De plus, a_1 et a_2 doivent être normalisés de façon que $|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1$. Nous pouvons obtenir H_{11} et H_{12} par (10.22) en utilisant

$$B_z = B\cos\theta, \qquad B_x = B\sin\theta\cos\phi, \qquad B_y = B\sin\theta\sin\phi.$$

Si bien que nous avons

$$\begin{aligned} H_{11} &= -\mu B\cos\theta, \\ H_{12} &= -\mu B\sin\theta\,(\cos\phi - i\sin\phi). \end{aligned} \tag{10.25}$$

Incidemment, le dernier facteur de la seconde équation est $e^{-i\phi}$, si bien qu'il est plus simple d'écrire

$$H_{12} = -\mu B \sin\theta\, e^{-i\phi}. \tag{10.26}$$

En utilisant ces éléments de matrice dans l'Eq. (10.16) – et en simplifiant par $-\mu B$ au dénominateur et au numérateur – nous trouvons

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{\sin\theta\, e^{-i\phi}}{1 - \cos\theta}. \tag{10.27}$$

Avec ce rapport et les conditions de normalisation, nous pouvons trouver a_1 et a_2. Ce n'est pas difficile, mais nous pouvons prendre un raccourci grâce à « l'astuce » suivante. Remarquez que $1 - \cos\theta = 2\sin^2(\theta/2)$, et que $\sin\theta = 2\sin(\theta/2)\cos(\theta/2)$. L'Eq. (10.27) est alors équivalente à

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{\cos\dfrac{\theta}{2}\, e^{-i\phi}}{\sin\dfrac{\theta}{2}}. \tag{10.28}$$

Une réponse possible est donc

$$a_1 = \cos\frac{\theta}{2}\, e^{-i\phi}, \qquad a_2 = \sin\frac{\theta}{2}, \tag{10.29}$$

puisqu'elle satisfait à (10.28) et donne

$$|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1.$$

Comme vous le savez on peut multiplier à la fois a_1 et a_2 par un facteur de phase arbitraire, sans que cela change quoi que ce soit. Les gens préfèrent en général rendre les Eq. (10.29) plus symétrique, en multipliant les deux a par $e^{i\phi/2}$. On utilise donc généralement la forme

$$a_1 = \cos\frac{\theta}{2}\, e^{-i\phi/2}, \qquad a_2 = \sin\frac{\theta}{2}\, e^{+i\phi/2}, \tag{10.30}$$

et ceci constitue la réponse à notre question. Les nombres a_1 et a_2 sont les amplitudes pour trouver un électron avec son spin en haut ou en bas le long de l'axe z, lorsque nous savons que son spin est le long de l'axe défini par θ et ϕ. (Les amplitudes C_1 et C_2 sont tout simplement a_1 et a_2, multiplié par $e^{-iE_1t/\hbar}$.)

Nous remarquons maintenant une chose intéressante. La force **B** du champ magnétique apparaît nulle part dans (10.30). Il est clair que le résultat est le même à la limite où **B** tend vers zéro. Ceci signifie que nous avons répondu à la question *générale:* comment représenter une particule dont le spin est le long d'un axe arbitraire? Les amplitudes (10.30) sont les amplitudes de projection pour une particule de spin un demi, qui correspondent aux amplitudes de projection que nous avons données dans le chapitre 5 [Eq. (5.38)] pour des particules de spin un. Nous pouvons maintenant trouver les amplitudes pour que des faisceaux filtrés de particules de spin un demi passent à travers un appareil de Stern-Gerlach particulier.

Soit $|+z\rangle$ l'état de spin en haut le long de l'axe z et $|-z\rangle$ l'état de spin en bas. Si $|+z'\rangle$ représente un état de spin en haut le long d'un axe z' qui

est défini par les angles polaires θ et ϕ avec l'axe z, alors nous avons, dans les notations du chapitre 5

$$\langle +z \mid +z' \rangle = \cos\frac{\theta}{2}\, e^{-i\phi/2}, \qquad \langle -z \mid +z' \rangle = \sin\frac{\theta}{2}\, e^{+i\phi/2}. \tag{10.31}$$

Ces résultats sont équivalents à ceux que nous avons trouvés dans le chapitre 6, Eq. (6.36), par des arguments purement géométriques. (Ainsi, si vous avez sauté le chapitre 6, vous allez quand même avoir les résultats essentiels.)

Comme dernier exemple, examinons encore une situation que nous avons déjà mentionnée bon nombre de fois. Supposez que nous considérions le problème suivant. Nous partons avec un électron dont le spin est dans une direction donnée, puis nous créons un champ magnétique dans la direction z pendant 25 minutes, puis nous supprimons le champ. Quel est l'état final? Représentons encore l'état par une combinaison linéaire $|\psi\rangle = |1\rangle C_1 + |2\rangle C_2$. Pour ce problème, cependant, les états d'énergie définie sont aussi les états de base $|1\rangle$ et $|2\rangle$. C_1 et C_2 ne varient donc qu'en phase. Vous savez que

$$C_1(t) = C_1(0)e^{-iE_I t/\hbar} = C_1(0)e^{+i\mu B t/\hbar},$$

et

$$C_2(t) = C_2(0)e^{-iE_{II} t/\hbar} = C_2(0)e^{-i\mu B t/\hbar}.$$

Mais nous avons dit que le spin de l'électron était initialement dans une direction donnée. Cela signifie qu'initialement C_1 et C_2 étaient deux nombres donnés par l'Eq. (10.30). Après que nous ayons attendu pendant un intervalle de temps T, les nouveaux C_1 et C_2 sont les mêmes nombres multipliés respectivement par $e^{i\mu B_z T/\hbar}$ et $e^{-i\mu B_z T/\hbar}$. Quel état cela représente-t-il? C'est facile. C'est exactement le même que si l'angle ϕ avait été diminué de $2\mu B_z T/\hbar$, et que si l'angle θ était resté fixe. Ceci signifie qu'après l'intervalle de temps T, l'état $|\psi\rangle$ représente un électron aligné dans une direction qui diffère de la direction originale seulement par une *rotation* autour de z, d'angle $\Delta\phi = 2\mu B_z T/\hbar$. Comme cet angle est proportionnel à T, nous pouvons dire aussi que la direction du spin *précesse* autour de l'axe z avec la vitesse angulaire $2\mu B_z/\hbar$. Nous avons déjà discuté ce résultat plusieurs fois auparavant, de façon moins complète et moins rigoureuse. Nous avons maintenant obtenu la description complète et précise de la précession des aimants atomiques.

Il est intéressant de noter que les idées mathématiques que nous venons d'employer pour l'électron à spin dans un champ magnétique peuvent être appliquées à tout système à deux états. Cela signifie qu'en faisant une *analogie* mathématique avec l'électron à spin, on peut résoudre par de la pure géométrie *tout* problème concernant un système à deux états. Cela se fait de la façon suivante. Tout d'abord, vous déplacez le zéro d'énergie de façon que $(H_{11} + H_{22})$ soit égal à zéro, soit $H_{11} = -H_{22}$. Alors tout problème à deux états est formellement identique au problème d'un électron dans un champ magnétique. Tout ce que vous avez à faire est d'*identifier* $-\mu B_z$ avec H_{11}, et $-\mu(B_x - iB_y)$ avec H_{12}. Quelle que soit la physique initiale – une molécule d'ammoniac, ou n'importe quoi – vous pouvez la traduire sous forme d'un problème à un électron. Donc, si nous savons résoudre le problème à un électron *en général*, nous savons résoudre *tous* les problèmes à deux états.

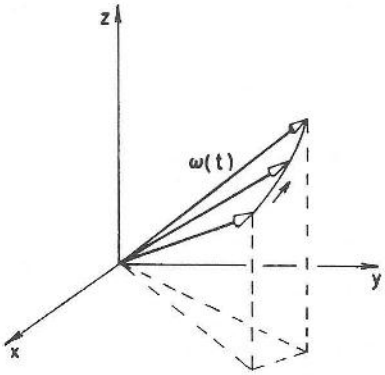


Fig. 10-11. La direction du spin d'un électron dans un champ magnétique variable $\mathbf{B}(t)$ précesse autour d'un axe parallèle à $\mathbf{B}$ avec la fréquence $\omega(t)$.

Or nous avons la solution générale pour l'électron! Supposez que vous ayez un certain état de départ avec son spin « en haut » dans une certaine direction et que vous ayez un champ magnétique $\mathbf{B}$ qui pointe dans une autre direction. Vous n'avez qu'à faire tourner la direction de spin autour de l'axe de $\mathbf{B}$ avec la vitesse angulaire *vectorielle* $\omega(t)$, égale à une constante que multiplie le vecteur $\mathbf{B}$ (plus précisément $\omega = 2\mu\mathbf{B}/\hbar$). Lorsque $\mathbf{B}$ varie dans le temps, vous déplacez continuellement l'axe de rotation pour le garder parallèle à $\mathbf{B}$, et vous changez en même temps la vitesse de rotation pour qu'elle soit toujours proportionnelle à l'intensité de $\mathbf{B}$. Voir Fig. 10-11. Si vous faites ceci, vous finirez avec une certaine orientation de l'axe de spin et les amplitudes C_1 et C_2 seront données par les projections – Eq. (10.30) – dans votre système de coordonnées. Vous voyez, c'est simplement un problème de géométrie; il vous faut trouver l'endroit où vous aboutirez après toutes ces rotations. Quoiqu'il soit facile de voir ce qui entre en compte, ce problème de géométrie (trouver le résultat d'une rotation de vitesse angulaire variable) n'est pas facile à résoudre explicitement dans le cas général. Quoi qu'il en soit, vous voyez ce qu'est, *en principe*, la solution générale du problème à deux états. Dans le chapitre suivant nous allons regarder d'un peu plus près les techniques mathématiques nécessaires pour traiter le cas important d'une particule de spin un demi et, par conséquent, pour traiter les systèmes à deux états en général.

11

Autres systèmes à deux états

11-1 Les matrices de spin de Pauli

11-2 Les matrices de spin en tant qu'opérateurs

11-3 La solution des équations à deux états

11-4 Les états de polarisation du photon

11-5 Le méson K de charge nulle*

11-6 Généralisation aux systèmes à N états

Révision: chapitre 35, Vol. I, *La polarisation*

11-1 Les matrices de spin de Pauli

Nous continuons notre discussion des systèmes à deux états. A la fin du dernier chapitre, nous parlions d'une particule de spin un demi dans un champ magnétique. Nous décrivions l'état de spin en spécifiant l'amplitude C_1 pour que la composante z du moment angulaire de spin soit $+\hbar/2$ et l'amplitude C_2 pour qu'elle soit $-\hbar/2$. Au cours de chapitres antérieurs, nous avions désigné ces états de bases par $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Nous allons maintenant revenir à cette notation, en alternant néanmoins à l'occasion l'utilisation de $|+\rangle$ et de $|1\rangle$, et de $|-\rangle$ et de $|2\rangle$.

Au chapitre précédent, nous avions vu qu'une particule de spin un demi et de moment magnétique μ, placée dans un champ magnétique $\mathbf{B} = (B_x, B_y, B_z)$, avait ses amplitudes $C_+(= C_1)$ et $C_-(= C_2)$ reliées entre elles par les équations différentielles suivantes:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dC_+}{dt} &= -\mu[B_z C_+ + (B_x - iB_y)C_-], \\ i\hbar \frac{dC_-}{dt} &= -\mu[(B_x + iB_y)C_+ - B_z C_-]. \end{aligned} \tag{11.1}$$

En d'autres termes, la matrice hamiltonienne H_{ij} s'écrit:

$$\begin{aligned} H_{11} &= -\mu B_z, & H_{12} &= -\mu(B_x - iB_y), \\ H_{21} &= -\mu(B_x + iB_y), & H_{22} &= +\mu B_z. \end{aligned} \tag{11.2}$$

* Pour une première lecture de ce livre il faudrait sauter ce paragraphe. Il est plus complexe qu'il ne le faudrait pour un premier cours.

Et, bien sûr, les Eq. (11.1) sont identiques à:

$$i\hbar \frac{dC_i}{dt} = \sum_j H_{ij}C_j, \tag{11.3}$$

où i et j peuvent prendre les valeurs + et − (ou 1 et 2).

Le système à deux états que constitue le spin de l'électron est très important, à tel point qu'il est vraiment utile de disposer d'une manière plus pratique d'écrire les choses. Nous allons faire maintenant une petite digression mathématique pour vous montrer comment les gens écrivent habituellement les équations d'un système à deux états. Cela se fait de cette manière: notez d'abord que chaque terme du hamiltonien est proportionnel à μ et à une certaine composante de $\mathbf{B}$; on peut – *de manière purement formelle* – écrire alors

$$H_{ij} = -\mu[\sigma^x_{ij}B_x + \sigma^y_{ij}B_y + \sigma^z_{ij}B_z]. \tag{11.4}$$

Il n'y a là aucune nouveauté physique; cette équation signifie tout simplement que l'on peut construire les coefficients σ^x_{ij}, σ^y_{ij} et σ^z_{ij} – il y en a $4 \times 3 = 12$ – de sorte que (11.4) est identique à (11.2).

Voyons ce qu'ils doivent être. Nous commençons par B_z. Du fait que B_z n'apparaît que dans H_{11} et H_{22}, tout ira bien si

$$\sigma^z_{11} = 1, \qquad \sigma^z_{12} = 0,$$
$$\sigma^z_{21} = 0, \qquad \sigma^z_{22} = -1.$$

On écrit souvent la matrice H_{ij} sous la forme d'un petit tableau, comm

$$H_{ij} = \begin{array}{c} \\ i\downarrow \end{array}\!\!\begin{array}{c} j\longrightarrow \\ \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \end{array}.$$

Dans le cas du hamiltonien d'une particule de spin un demi dans le champ magnétique B_z, cela est identique à

$$H_{ij} = \begin{array}{c} \\ i\downarrow \end{array}\!\!\begin{array}{c} j\longrightarrow \\ \begin{pmatrix} -\mu B_z & -\mu(B_x - iB_y) \\ -\mu(B_x + iB_y) & +\mu B_z \end{pmatrix} \end{array}.$$

De la même manière nous pouvons représenter les coefficients σ^z_{ij} par la matrice

$$\sigma^z_{ij} = \begin{array}{c} \\ i\downarrow \end{array}\!\!\begin{array}{c} j\longrightarrow \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{array}. \tag{11.5}$$

En manipulant les coefficients de B_x, on trouve que les termes de σ_x doivent être

$$\sigma^x_{11} = 0, \qquad \sigma^x_{12} = 1,$$
$$\sigma^x_{21} = 1, \qquad \sigma^x_{22} = 0.$$

Ou, plus brièvement,

$$\sigma^x_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{11.6}$$

Finalement, en considérant B_y, on obtient

$$\sigma^y_{11} = 0, \qquad \sigma^y_{12} = -i,$$
$$\sigma^y_{21} = i, \qquad \sigma^y_{22} = 0;$$

ou

$$\sigma^y_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \tag{11.7}$$

Avec ces trois matrices sigma, les Eq. (11.2) et (11.4) sont identiques. Pour laisser de la place aux indices inférieurs i et j, nous avons indiqué quel σ va avec quelle composante de $\boldsymbol{B}$ en plaçant x, y et z en indices supérieurs. Mais habituellement on omet les i et j – il est facile d'imaginer qu'ils sont là – et les x, y, z sont écrits en indices inférieurs. L'Eq. (11.4) s'écrit alors

$$H = -\mu[\sigma_x B_x + \sigma_y B_y + \sigma_z B_z]. \tag{11.8}$$

Étant donné l'importance des matrices sigma – elles sont utilisées continuellement par les professionnels – nous les avons rassemblées dans le tableau 11-1. (Tous ceux qui comptent travailler en physique quantique devront les connaître par cœur.) On les appelle aussi les matrices de spin de Pauli, d'après le physicien qui les a inventées.

Tableau 11-1

Les matrices de spin de Pauli

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$
$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$
$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$
$$1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Dans ce tableau nous avons inclus, en plus, une matrice deux par deux, dont nous aurons besoin si nous voulons être capable de traiter le cas d'un système ayant deux états de spin de même énergie, ou bien si nous voulons choisir un autre niveau zéro d'énergie. Dans de telles situations, nous devons ajouter E_0C_+ à la première équation de (11.1) et E_0C_- à la seconde. Nous pouvons inclure ceci dans la nouvelle notation en définissant la *matrice unité* « 1 » comme égale à δ_{ij}

$$1 = \delta_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{11.9}$$

et en récrivant l'Eq. (11.8) sous la forme

$$H = E_0\delta_{ij} - \mu(\sigma_x B_x + \sigma_y B_y + \sigma_z B_z). \tag{11.10}$$

Habituellement, il est *sous-entendu* que toute constante telle que E_0 doit automatiquement être multipliée par la matrice unité; on écrit donc simplement

$$H = E_0 - \mu(\sigma_x B_x + \sigma_y B_y + \sigma_z B_z). \tag{11.11}$$

Une des raisons de l'utilité des matrices de spin est que *toutes* les matrices deux par deux, absolument toutes, peuvent s'exprimer en fonction de celles-ci. Toute matrice que vous pouvez écrire contient quatre nombres, disons

$$M = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}.$$

On peut toujours l'écrire comme une combinaison linéaire de quatre matrices. Par exemple,

$$M = a\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + b\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + c\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + d\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Il y a beaucoup de manières de le faire; l'une consiste à dire que M est une certaine quantité de σ_x, plus une certaine quantité de σ_y et ainsi de suite, comme ceci

où les « quantités » α, β, γ et δ peuvent, en général, être des nombres complexes.

Toute matrice deux par deux pouvant se représenter en termes de la matrice unité et des matrices sigmas, nous avons vraiment tout ce qu'il nous faut pour *tout* système à deux états. Quel que soit le système à deux états – la molécule d'ammoniac, la teinture de magenta, n'importe quoi – l'équation hamiltonienne peut s'écrire en termes de sigmas. Bien que les sigmas semblent avoir une signification géométrique dans la situation physique d'un électron dans un champ magnétique, on peut aussi les concevoir simplement comme des matrices utiles, et que l'on peut utiliser pour tout problème à deux états.

Par exemple, on peut concevoir le neutron et le proton comme une seule et même particule ayant deux états possibles, c'est une manière de voir les choses. Nous disons que le nucléon (proton ou neutron) est un système à deux états – en l'occurrence, deux états par rapport à la charge. Quand on regarde les choses ainsi, l'état $|1\rangle$ peut représenter le proton et l'état $|2\rangle$ le neutron. On dit que le nucléon a deux états de « spin isotopique ».

$$M = \alpha 1 + \beta\sigma_x + \gamma\sigma_y + \delta\sigma_z,$$

Puisque nous allons utiliser les matrices sigmas comme « l'arithmétique » de la mécanique quantique des systèmes à deux états, revoyons rapidement les conventions de l'algèbre des matrices. Par « somme » de deux matrices, ou plus, nous entendons simplement ce qui était évident dans l'Eq. (11.4). De façon générale, si nous « additionnons » deux matrices, A et B la « somme » C est telle que chacun de ses termes C_{ij} donné par

$$C_{ij} = A_{ij} + B_{ij}.$$

Chaque terme de C est la somme des termes des mêmes cases de A et B.

Au paragraphe 5-6 nous avons déjà rencontré l'idée de « produit » de matrices. La même idée sera utile pour la manipulation des matrices sigma. De façon générale le « produit » de deux matrices A et B (dans cet ordre) est défini comme étant la matrice C

dont les éléments sont

$$C_{ij} = \sum_k A_{ik}B_{kj}. \tag{11.12}$$

C'est la somme des produits deux à deux des termes de la $i^{ième}$ ligne de A et de la $k^{ième}$ colonne de B. Si les matrices sont écrites sous forme de tableaux comme dans la Fig. 11-1, il y a un bon « système » pour obtenir les termes de la matrice produit. Supposez que vous êtes en train de calculer C_{23}. Vous faites glisser votre index gauche *le long de la seconde ligne* de A tandis que votre index droit *descend* le long de *la troisième colonne* de B, et, au fur et à mesure, vous multipliez chaque paire et vous additionnez. Nous avons essayé d'indiquer la façon de faire sur la figure.

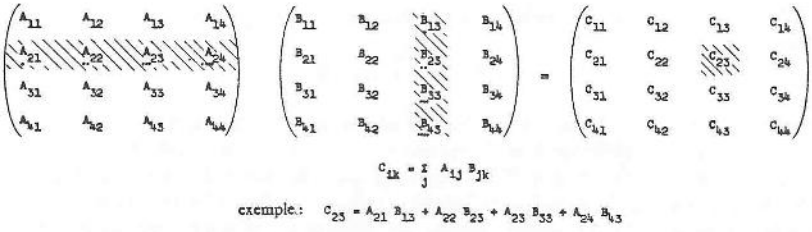


Fig. 11-1. Multiplication de deux matrices.

C'est bien sûr particulièrement simple pour des matrices deux par deux. Par exemple, si nous multiplions σ_x par σ_x, nous obtenons

$$\sigma_x^2 = \sigma_x \cdot \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

ce qui est tout simplement la matrice unité 1. Ou encore, comme autre exemple, établissons le produit $\sigma_x\sigma_y$:

$$\sigma_x\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}.$$

En vous référant au tableau 11-1, vous voyez que le produit est simplement i par la matrice σ_z. (Souvenez-vous qu'un nombre qui multiplie une matrice, multiplie simplement chaque terme de la matrice.) Puisque les produits des sigmas pris deux à deux sont importants – ainsi qu'assez amusants – nous en avons fait la liste dans le tableau 11-2. Vous pouvez les établir comme nous l'avons fait pour σ_x^2 et $\sigma_x\sigma_y$.

Il y a un autre point très important et très intéressant au sujet des matrices σ. Nous pouvons, si nous le désirons, imaginer que les trois matrices σ_x, σ_y et σ_z sont analogues aux trois composantes d'un vecteur – souvent désigné comme le « vecteur sigma » et écrit σ. C'est en réalité un « vecteur matriciel » ou une « matrice vectorielle ». Ce sont trois matrices différentes – une matrice associée à chaque axe x, y et z. Par ce moyen, on peut

Tableau 11-2

Produits des matrices de spin

$$\begin{aligned}
\sigma_x^2 &= 1 \\
\sigma_y^2 &= 1 \\
\sigma_z^2 &= 1 \\
\sigma_x\sigma_y &= -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z \\
\sigma_y\sigma_z &= -\sigma_z\sigma_y = i\sigma_x \\
\sigma_z\sigma_x &= -\sigma_x\sigma_z = i\sigma_y
\end{aligned}$$

écrire le hamiltonien du système sous une forme élégante, et qui marche pour tout système de coordonnées :

$$H = -\mu\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B}. \tag{11.13}$$

Bien que nous ayons écrit nos trois matrices dans la représentation pour laquelle « haut » et « bas » se réfèrent à la direction z – ainsi σ_z est particulièrement simple –, nous pourrions calculer ce que deviennent ces matrices dans d'autres représentations. Bien que cela demande beaucoup d'algèbre, vous pouvez montrer qu'elles se transforment les unes dans les autres comme les composantes d'un vecteur. (Cependant, nous ne nous préoccuperons pas pour l'instant d'en faire la preuve. Vous pouvez le vérifier si vous voulez.) Vous pouvez utiliser $\boldsymbol{\sigma}$ dans différents systèmes de coordonnées tout à fait comme si c'était un vecteur.

Vous vous souvenez que le H est relié à l'énergie, en mécanique quantique. En fait, c'est tout simplement l'énergie, dans la situation simple où il n'y a qu'un seul état. Et même, pour le spin de l'électron, système à deux états, l'équation du hamiltonien écrite en (11.13) ressemble vraiment beaucoup à l'expression *classique* de l'énergie d'un petit aimant de moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ dans un champ magnétique $\mathbf{B}$. De manière classique, nous dirions

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}, \tag{11.14}$$

où $\boldsymbol{\mu}$ est une quantité propre à l'objet et $\mathbf{B}$ un champ extérieur. Nous pouvons imaginer que l'Eq. (11.14) peut devenir (11.13) si nous remplaçons l'énergie classique par le hamiltonien, et le $\boldsymbol{\mu}$ classique par la matrice $\mu\boldsymbol{\sigma}$. Après cette substitution purement formelle, nous lisons le résultat comme une équation entre matrices. On dit parfois qu'à chaque quantité de la physique classique, correspond une matrice en mécanique quantique. Il serait plus correct de dire que la matrice hamiltonienne correspond à l'énergie et qu'à toute quantité que l'on peut définir à partir de l'énergie, correspond une matrice.

Par exemple, le moment magnétique peut se définir à partir de l'énergie, en disant que l'énergie dans un champ extérieur $\mathbf{B}$ est $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$. Ceci *définit* le vecteur moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$. On regarde ensuite l'expression du hamiltonien pour un objet réel (quantique) dans un champ magnétique et on essaie d'identifier les matrices qui correspondent à telles ou telles quantités de la formule classique. C'est ainsi que les quantités classiques se trouvent *parfois* un correspondant quantique.

Si vous voulez, vous pouvez essayer de comprendre comment un vecteur classique peut être égal à une matrice $\mu\sigma$, et cela vous amènera peut-être à découvrir quelque chose – mais ne vous cassez pas la tête. Ce n'est pas là l'idée – ils *ne* sont *pas égaux*. La mécanique quantique est une théorie de représentation du monde d'un genre différent. Simplement, il arrive que certaines correspondances existent, qui ne sont guère plus que des moyens mnémoniques – des choses qui aident à se souvenir. Ainsi, ayant appris la physique classique, vous vous souvenez de l'Eq. (11.14); si vous vous souvenez aussi de la correspondance $\boldsymbol{\mu} \rightarrow \mu\sigma$, vous avez là un bon moyen de vous souvenir de l'Eq. (11.13). La nature connaît bien sûr la mécanique quantique, et la mécanique classique n'est qu'une approximation; il n'y a donc pas de mystère dans le fait qu'en mécanique classique on retrouve l'ombre des lois de la mécanique quantique, lesquelles sont réellement au fond des choses. Il n'est jamais possible de reconstruire directement l'objet original à partir de son ombre, mais l'ombre vous aide bien à vous souvenir de ce à quoi l'objet ressemble. L'Eq. (11.13) est la vérité et l'Eq. (11.14) en est l'ombre. Comme nous apprenons d'abord la mécanique classique, nous aimerions pouvoir en tirer les formules quantiques, mais, pour cela, il n'existe pas de procédé infaillible. Il nous faut chaque fois retourner au monde vrai et découvrir les équations correctes de la mécanique quantique; et si nous leur voyons une certaine ressemblance avec la physique classique, c'est que nous avons eu de la chance.

Si toutes ces mises en garde vous semblent fastidieuses, si elles vous semblent être un rabâchage d'évidences concernant la relation entre physique classique et physique quantique, excusez les réflexes conditionnés d'un professeur habitué à enseigner la mécanique quantique à des étudiants qui n'avaient pas entendu parler des matrices de spin de Pauli avant la licence. Ils paraissaient toujours espérer que, d'une façon ou d'une autre, la mécanique quantique pourrait découler, comme une conséquence logique, de la mécanique classique qu'ils avaient étudiée à fond les années précédentes. (Ils espéraient éviter peut-être d'avoir à apprendre quelque chose de nouveau.) Vous avez appris la formule classique, l'Eq. (11.14), il y a seulement quelques mois – et déjà vous étiez avertis qu'elle était inadéquate – donc vous ne serez sans doute pas particulièrement réticents à considérer la formule quantique, l'Eq. (11.13) comme la vérité première.

11-2 Les matrices de spin en tant qu'opérateurs

Puisque nous en sommes au sujet des notations mathématiques, nous voudrions encore expliquer une autre manière d'écrire les choses – une manière très souvent utilisée tellement elle est condensée. Elle découle directement de la notation introduite au chapitre 8. Si nous avons un système dans un état $|\psi(t)\rangle$ qui varie avec le temps, nous pouvons – comme dans l'Eq. (8.31) – écrire comme suit l'amplitude pour que le système soit dans l'état $|i\rangle$ à $t + \Delta t$

$$\langle i \,|\, \psi(t + \Delta t)\rangle = \sum_j \langle i \,|\, U(t, t + \Delta t) \,|\, j\rangle\langle j \,|\, \psi(t)\rangle.$$

L'élément de matrice $\langle i|\, U(t, t+\Delta t)\,|j\rangle$ est l'amplitude pour que l'état de base $|j\rangle$ se transforme en l'état de base $|i\rangle$ dans l'intervalle de temps Δt. Nous *avions* alors *défini* H_{ij} en écrivant

$$\langle i \,|\, U(t, t + \Delta t) \,|\, j\rangle = \delta_{ij} - \frac{i}{\hbar} H_{ij}(t)\,\Delta t,$$

et nous avions montré que les amplitudes $C_i(t) = \langle i \mid \psi(t) \rangle$ étaient reliées par les équations différentielles

$$i\hbar \frac{dC_i}{dt} = \sum_j H_{ij} C_j. \tag{11.15}$$

Si nous explicitons complètement l'amplitude C_i, la même équation devient

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle i \mid \psi \rangle = \sum_j H_{ij} \langle j \mid \psi \rangle. \tag{11.16}$$

Mais les éléments de matrice H_{ij} sont eux-mêmes des amplitudes que l'on peut écrire sous la forme $\langle i | H | j \rangle$; et notre équation différentielle apparaît ainsi :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle i \mid \psi \rangle = \sum_j \langle i \mid H \mid j \rangle \langle j \mid \psi \rangle. \tag{11.17}$$

Nous voyons que $-i/\hbar \langle i | H | j \rangle$ est l'amplitude pour qu'un état $| j \rangle$ – sous les conditions physiques décrites par H – « régénère » l'état $| i \rangle$ au cours du temps dt. (Tout cela est implicite dans la discussion du paragraphe 8-4.)

Nous pouvons laisser tomber le terme $| i \rangle$ de l'Eq. (11.17), suivant en cela les idées du paragraphe 8-2 – puisqu'en effet c'est vrai pour n'importe quel état $| i \rangle$ – et nous écrirons cette équation plus simplement :

$$i\hbar \frac{d}{dt} | \psi \rangle = \sum_j H \mid j \rangle \langle j \mid \psi \rangle. \tag{11.18}$$

Ou bien, avançant encore d'un pas, nous pouvons aussi retirer le terme $| j \rangle$ et écrire

$$i\hbar \frac{d}{dt} | \psi \rangle = H \mid \psi \rangle. \tag{11.19}$$

Au chapitre 8, nous avons souligné que, lorsque les choses sont écrites ainsi, le H dans $H | j \rangle$ ou $H | \psi \rangle$ s'appelle un *opérateur*. A partir de maintenant, nous mettrons un petit chapeau (^) sur les opérateurs, pour vous rappeler qu'il s'agit d'un opérateur et non pas d'un nombre. Nous écrirons $\hat{H}$. Bien que les équations (11.18) et (11.19) aient *exactement le même sens* que les Eq. (11.17) et (11.15), on peut se les représenter différemment. Par exemple nous pourrions décrire l'Eq. (11.18) de cette manière : « la dérivée du *vecteur d'état* par rapport au temps est égale à ce que vous obtenez en faisant agir l'*opérateur* hamiltonien $\hat{H}$ sur chaque état de base, en multipliant par l'amplitude $\langle j \mid \psi \rangle$ pour que ψ soit dans l'état j et en faisant la somme sur tous les j. » On peut décrire l'Eq. (11.19) de façon semblable : « la dérivée par rapport au temps (que multiplie $i\hbar$) d'un état $| \psi \rangle$ est égale à ce que vous obtenez par l'action du hamiltonien $\hat{H}$ sur le vecteur d'état $| \psi \rangle$. » Ce n'est qu'une manière condensée de dire ce qu'il y a dans l'Eq. (11.17), mais, comme vous le verrez, cela peut être d'une grande utilité pratique.

Si nous le désirons, nous pouvons pousser encore plus loin le processus d'« abstraction ». L'Eq. (11.19) est vraie pour *tout* système $| \psi \rangle$. D'autre part, le terme de gauche $i\hbar d/dt$, est aussi un opérateur – c'est l'opération « prendre la dérivée par rapport à t et multiplier par $i\hbar$. » On peut donc voir dans l'Eq. (11.19)

une équation entre opérateurs, à savoir:

$$i\hbar \frac{d}{dt} = \hat{H}.$$

L'opérateur hamiltonien agissant sur n'importe quel état, produit à une constante près le même résultat que le fait d/dt. Rappelez-vous que cette équation – de même que l'Eq. (11.19) – ne consiste pas à affirmer que l'opérateur $\hat{H}$ est simplement l'*opération* identique à d/dt. Ces équations sont les lois dynamiques de la nature – les lois du mouvement – pour un système quantique.

Juste pour vous familiariser avec ces idées, nous allons vous montrer une autre manière d'aboutir à l'Eq. (11.18). Vous savez que l'on peut écrire tout état $|\psi\rangle$ en termes de ses projections sur un certain ensemble d'états de base [voyez l'Eq. (8.8)],

$$|\psi\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|\psi\rangle. \tag{11.20}$$

Comment $|\psi\rangle$ change-t-il avec le temps? Eh bien, prenez simplement sa dérivée:

$$\frac{d}{dt}|\psi\rangle = \frac{d}{dt}\sum_i |i\rangle\langle i|\psi\rangle. \tag{11.21}$$

Les états de base $|i\rangle$ ne changent pas avec le temps (du moins nous les prenons toujours *nous*, comme des états fixes définis), mais les amplitudes $\langle i|\psi\rangle$ sont des nombres qui peuvent varier. Ainsi l'Eq. (11.21) devient

$$\frac{d}{dt}|\psi\rangle = \sum_i |i\rangle \frac{d}{dt}\langle i|\psi\rangle. \tag{11.22}$$

Et puisque, d'après l'Eq. (11.16), nous connaissons $d\langle i|\psi\rangle/dt$ nous obtenons

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}|\psi\rangle &= -\frac{i}{\hbar}\sum_i |i\rangle \sum_j H_{ij}\langle j|\psi\rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar}\sum_{ij} |i\rangle\langle i|H|j\rangle\langle j|\psi\rangle = -\frac{i}{\hbar}\sum_j H|j\rangle\langle j|\psi\rangle.\end{aligned}$$

Et revoici très exactement l'Eq. (11.18).

Ainsi on peut considérer le hamiltonien sous beaucoup d'aspects différents. On peut considérer l'ensemble des coefficients H_{ij} simplement comme un amas de nombres, ou bien penser aux « amplitudes » $\langle i|H|j\rangle$, ou bien penser à la « matrice » H_{ij}, ou bien encore à l'opérateur $\hat{H}$. Tout cela a la même signification.

Revenons maintenant à nos systèmes à deux états. Si nous écrivons l'hamiltonien en termes des matrices sigmas (avec des coefficients numériques adéquats, tels que B_x etc.), là encore nous pouvons nous représenter σ_{ij}^x comme une amplitude $\langle i|\sigma_x|j\rangle$ ou, de façon plus concise, comme un opérateur $\hat{\sigma}x$. Si nous utilisons l'idée d'opérateur, nous pouvons écrire l'équation de mouvement d'un état $|\psi\rangle$ dans un champ magnétique sous la forme

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi\rangle = -\mu(B_x\hat{\sigma}_x + B_y\hat{\sigma}_y + B_z\hat{\sigma}_z)|\psi\rangle. \tag{11.23}$$

Quand nous voudrons « utiliser » une telle équation, il nous faudra en général exprimer $|\psi\rangle$ en termes des vecteurs de base (de même qu'il faut expliciter les composantes des vecteurs d'espace lorsque l'on veut des résultats particuliers). Il nous faudra donc habituellement mettre l'Eq. (11.23) sous une forme un peu plus développée:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = -\mu \sum_i (B_x\hat{\sigma}_x + B_y\hat{\sigma}_y + B_z\hat{\sigma}_z) |i\rangle\langle i|\psi\rangle. \tag{11.24}$$

Maintenant vous allez voir pourquoi l'idée d'opérateur est vraiment excellente. Pour utiliser l'Eq. (11.24) nous devons savoir ce qui se passe lorsque les opérateurs $\hat{\sigma}$ agissent sur chacun des états de base. Voyons cela. Supposez que nous ayons $\hat{\sigma}_z|+\rangle$; c'est un certain vecteur $|?\rangle$, mais lequel? Eh bien multiplions-le sur la gauche par $\langle +|$; nous avons

$$\langle +|\hat{\sigma}_z|+\rangle = \sigma_{11} = 1$$

(en utilisant le tableau 11-1). Ainsi nous savons que

$$\langle +|?\rangle = 1. \tag{11.25}$$

Multiplions maintenant $\hat{\sigma}_z|+\rangle$ sur la gauche par $\langle -|$. Nous obtenons

$$\langle -|\hat{\sigma}_z|+\rangle = \sigma_{21} = 0;$$

de sorte que

$$\langle -|?\rangle = 0. \tag{11.26}$$

Il n'y a qu'un seul vecteur d'état qui satisfasse à la fois (11.25) et (11.26); c'est $|+\rangle$. Nous avons ainsi découvert que

$$\hat{\sigma}_z|+\rangle = |+\rangle. \tag{11.27}$$

Par ce genre de raisonnement vous pouvez aisément montrer que toutes les propriétés des matrices sigma peuvent être décrites dans la notation opérationnelle, par l'ensemble des règles données dans le tableau 11-3.

Si nous avons des produits de matrices sigma, ils deviennent des produits d'opérateurs. Quand deux opérateurs apparaissent ensemble, comme termes d'un produit, vous effectuez d'abord l'opération avec l'opérateur qui est le plus à droite.

Tableau 11-3

Propriétés de l'opérateur $\hat{\sigma}$

$\sigma_z\|+\rangle = \|+\rangle$
$\sigma_z\|-\rangle = -\|-\rangle$
$\sigma_x\|+\rangle = \|-\rangle$
$\sigma_x\|-\rangle = \|+\rangle$
$\sigma_y\|+\rangle = i\|-\rangle$
$\sigma_y\|-\rangle = -i\|+\rangle$

Ainsi, par $\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y|+\rangle$, nous devons comprendre $\hat{\sigma}_x(\hat{\sigma}_y|+\rangle$. Du tableau 11-3, nous tirons $\hat{\sigma}_y|+\rangle = i|-\rangle$, et donc

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y|+\rangle = \hat{\sigma}_x(i|-\rangle). \tag{11.28}$$

D'autre part, tout nombre – tel que i – peut passer de part et d'autre d'un opérateur (les opérateurs n'agissent que sur les vecteurs d'état); ainsi l'Eq. (11.28) est identique à

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y|+\rangle = i\hat{\sigma}_x|-\rangle = i|+\rangle.$$

Si vous faites la même chose sur $\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y|-\rangle$, vous trouverez que

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y|-\rangle = -i|-\rangle.$$

En regardant le tableau 11-3, vous voyez que l'action de $\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y$ sur $|+\rangle$ ou $|-\rangle$ donne exactement ce que l'on obtient par l'action de l'opérateur $\hat{\sigma}_z$ suivie de la multiplication par $-i$. Ainsi nous pouvons dire que l'opération $\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y$ est identique à l'opération $i\sigma_z$ et ceci peut s'écrire comme une équation d'opérateurs:

$$\hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y = i\hat{\sigma}_z. \tag{11.29}$$

Notez que cette équation est identique à l'une de nos équations de matrice dans le tableau 11-2. Nous voyons donc là encore la correspondance entre les points de vue matriciels et opérationnels. En conséquence on peut considérer chacune des équations du tableau 11-2 comme des équations sur les opérateurs sigma. Vous pouvez vérifier qu'elles découlent en effet du tableau 11-3. Lorsque l'on travaille avec ces choses, il vaut mieux ne pas chercher à se rappeler si une quantité telle que σ ou H est un opérateur ou une matrice. Toutes les équations sont les mêmes, d'une manière ou d'une autre, ainsi le tableau 11-2 s'applique aux opérateurs sigma ou aux matrices sigma, selon votre désir.

11-3 La solution des équations à deux états

Nous pouvons maintenant écrire notre équation à deux états, sous diverses formes, par exemple nous avons le choix entre

$$i\hbar\frac{dC_i}{dt} = \sum_j H_{ij}C_j$$

et

$$i\hbar\frac{d|\psi\rangle}{dt} = \hat{H}|\psi\rangle. \tag{11.30}$$

L'une et l'autre signifient la même chose. Pour une particule de spin un demi dans un champ magnétique, le hamiltonien H est donné soit par l'Eq. (11.8) soit par l'Eq. (11.13).

Si le champ est dans la direction z, alors – comme nous l'avons déjà vu plusieurs fois – la solution est que l'état $|\psi\rangle$, quel qu'il soit, subit une précession autour de l'axe z (comme si vous deviez prendre l'objet physique et le faire tourner tout entier autour de l'axe z) à une vitesse angulaire égale à deux fois le champ magnétique que multiplie $\mu/\hbar$. Ceci reste vrai, bien sûr, pour un champ magnétique le long d'une autre direction quelconque, car la physique est indépendante du système de coordonnées. Si nous sommes dans une situation telle que le champ magnétique

varie d'un instant à l'autre d'une manière compliquée, nous pouvons l'analyser de la façon suivante. Supposez que vous ayez au début le spin dans la direction $+z$ et un champ magnétique selon x. Le spin commence à tourner. Si l'on supprime le champ selon x, le spin s'arrête de tourner. Si maintenant on instaure un champ selon z, le spin commence une précession autour de z, et ainsi de suite. Donc, selon la manière dont le champ varie avec le temps, vous pouvez établir quel sera l'état final – suivant quel axe il sera orienté. Vous pouvez ensuite rapporter cet état aux $|+\rangle$ et $|-\rangle$ initiaux ($+$ et $-$ par rapport à l'axe z) en utilisant les formules de projections que nous avions au chapitre 10 (ou chapitre 6). Si l'état se retrouve avec son spin dans la direction (θ, ϕ) il aura une amplitude $+$ de $\cos(\theta/2)\,e^{-i\phi/2}$ et une amplitude $-$ de $\sin(\theta/2)\,e^{+i\phi/2}$. Ceci résout tout problème. C'est une description verbale de la solution des équations différentielles.

La solution décrite ici est suffisamment générale pour traiter de tout problème à deux états. Reprenons notre exemple de la molécule d'ammoniac – en incluant les effets d'un champ électrique. Si nous décrivons le système en termes des états $|I\rangle$ et $|II\rangle$, les équations se présentent ainsi:

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{dC_I}{dt} &= +AC_I + \mu\mathcal{E}C_{II}, \\ i\hbar\frac{dC_{II}}{dt} &= -AC_{II} + \mu\mathcal{E}C_I. \end{aligned} \tag{11.31}$$

Vous objectez « non, je me souviens qu'il y avait là un E_0 ». Eh bien, nous avons déplacé l'origine de l'énergie, de manière à rendre E_0 nul. (Vous pouvez toujours le faire en changeant l'une et l'autre amplitude par le même facteur – $e^{iE_0T/\hbar}$; vous vous débarrassez ainsi de tout terme constant d'énergie.) S'il est vrai que les mêmes équations ont toujours les mêmes solutions, alors vraiment il n'y a pas lieu de les résoudre une fois encore. Si nous regardons ces équations et aussi l'Eq. (11.1), nous pouvons alors faire l'identification suivante. Appelons $|I\rangle$ l'état $|+\rangle$ et $|II\rangle$ l'état $|-\rangle$. Cela *ne signifie pas* que nous orientons l'ammoniac dans l'espace ou que le $|+\rangle$ et le $|-\rangle$ ont quelque chose à faire avec l'axe z. C'est purement artificiel. Nous avons un espace artificiel que nous pourrions appeler par exemple « l'espace représentatif de la molécule d'ammoniac » – c'est un « diagramme » à trois dimensions pour lequel « en haut » correspond au fait d'avoir la molécule dans l'état $|I\rangle$ et « en bas », par rapport à ce faux axe z, représente la molécule dans l'état $|II\rangle$. Ceci posé, les équations s'identifient comme suit. Tout d'abord, vous voyez que le hamiltonien peut s'écrire en termes de matrices sigma:

$$H = +A\sigma_z + \mu\mathcal{E}\sigma_x. \tag{11.32}$$

Ou bien, pour dire les choses autrement, μB_z de l'Eq. (11.1) correspond à $-A$ de l'Eq. (11.32) et μB_x correspond à $-\mu\mathcal{E}$. Dans l'espace de notre « modèle » nous avons alors un champ constant B le long de la direction z. Si nous avons un champ électrique $\mathcal{E}$ qui change avec le temps, alors nous avons un champ B suivant x qui change en proportion. *Ainsi le comportement d'un électron dans un champ magnétique ayant une composante constante dans la direction z et une composante oscillatoire dans la direction x est l'analogue mathématique et l'exact correspondant du comportement d'une molécule d'ammoniac dans un champ électrique oscillant.* Malheureusement, nous n'avons pas le temps de nous engager plus à fond dans les

détails de cette correspondance et d'en étudier les incidences techniques. Nous souhaitions seulement montrer que tout système à deux états peut être rendu analogue à un objet de spin un demi ayant une précession dans un champ magnétique.

11-4 Les états de polarisation du photon

Il existe un grand nombre d'autres systèmes à deux états intéressants à étudier; le premier dont nous aimerions parler est le photon. Pour décrire un photon nous devons d'abord donner son vecteur-impulsion. Pour un photon libre, la fréquence est déterminée par l'impulsion, il n'est donc pas nécessaire que nous disions aussi quelle est sa fréquence. Après cela, cependant, il nous reste encore une propriété que nous appelons la polarisation. Imaginez qu'un photon vienne vers vous et qu'il soit monochromatique, c'est-à-dire de fréquence définie (laquelle sera gardée inchangée tout au long de cette discussion de sorte que nous n'aurons pas une diversité d'états d'impulsion). Il y a alors deux directions de polarisation. En théorie classique, on peut décrire la lumière comme un champ électrique qui oscille horizontalement ou un champ électrique qui oscille verticalement (par exemple); ces deux sortes de lumières sont désignées comme lumière polarisée suivant x et suivant y. La lumière peut aussi être polarisée dans une autre direction quelconque, ce qui peut être réalisé par la superposition d'un champ dans la direction x et d'un autre dans la direction y. Ou encore, si vous prenez les composantes x et y déphasées de 90°, vous obtenez un champ électrique qui tourne – la lumière est alors polarisée elliptiquement. (Ceci n'est qu'un bref rappel de la théorie classique de la lumière polarisée telle que nous l'avons étudiée au chapitre 35, Vol. I.)

Maintenant supposez que nous ayons un photon *seul* – juste un. On ne peut pas invoquer de la même manière un champ électrique. Tout ce que nous avons, c'est un photon. Mais un photon doit présenter l'analogue du phénomène classique de polarisation. Il doit y avoir au moins deux différentes sortes de photons. A première vue, vous pourriez penser qu'il doit en exister une infinité de sortes – après tout, le champ électrique peut pointer dans toutes sortes de directions. Néanmoins nous pouvons décrire la polarisation d'un photon comme un système à deux états. Un photon peut se trouver dans l'état $|x\rangle$ ou dans l'état $|y\rangle$. Par $|x\rangle$ nous entendons l'état de polarisation de chacun des photons d'un faisceau de lumière polarisée, dans l'acception classique du terme, suivant x. De même, par $|y\rangle$ nous entendons l'état de polarisation de chacun des photons d'un faisceau polarisé suivant y. Et nous pouvons prendre $|x\rangle$ et $|y\rangle$ comme nos états de base d'un photon d'impulsion donnée et se dirigeant vers vous – suivant ce que nous appellerons la direction z. Ainsi il y a deux états de base x et y et c'est tout ce qu'il faut pour décrire n'importe quel photon.

Par exemple, si nous avons un morceau de polaroïd dont l'axe est orienté de manière à laisser passer la lumière polarisée dans la direction que nous appelons x, et si nous envoyons un photon que nous savons être dans l'état de polarisation $|y\rangle$, il sera absorbé par le polaroïd. Si nous envoyons un photon que nous savons être dans l'état $|x\rangle$, il passera à travers et ressortira dans l'état $|x\rangle$. Si vous prenez un morceau de calcite, qui sépare un faisceau de lumière polarisée en un faisceau $|x\rangle$ et un faisceau $|y\rangle$, ce morceau de calcite sera le strict analogue d'un appareil de Stern et Gerlach, qui sépare un faisceau d'atomes d'argent suivant les deux états $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Tout ce que nous avons fait auparavant avec des particules et des appareils de Stern et Gerlach, nous pouvons donc le refaire avec de la lumière et des morceaux de calcite. Et qui a de la lumière filtrée par un morceau de polaroïd disposé à un angle θ. Est-ce un autre état? Oui, bien sûr, *c'est* un autre

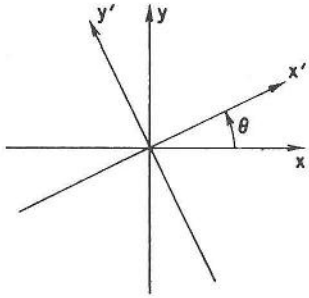


Fig. 11-2. Plan de coordonnées orthogonal au vecteur impulsion du photon.

état. Désignons par x l'axe du polaroïd, de façon à le distinguer des axes de nos états de base. Voyez la Fig. 11-2. Un photon sortant sera dans l'état $|x'\rangle$. Cependant, tout état peut se représenter comme une combinaison linéaire des états de base, et l'expression de cette combinaison est ici,

$$|x'\rangle = \cos\theta\,|x\rangle + \sin\theta\,|y\rangle. \tag{11.33}$$

C'est-à-dire que, si un photon a traversé un morceau de polaroïd disposé à l'angle θ (par rapport à x), on peut encore le résoudre en faisceaux $|x\rangle$ et $|y\rangle$ – par un morceau de calcite par exemple. Ou, si vous préférez, vous pouvez l'analyser en composantes x et y, uniquement dans votre imagination. D'une manière ou de l'autre, vous trouverez une amplitude $\cos\theta$ pour que le photon soit dans l'état $|x\rangle$ et une amplitude $\sin\theta$ pour l'état $|y\rangle$.

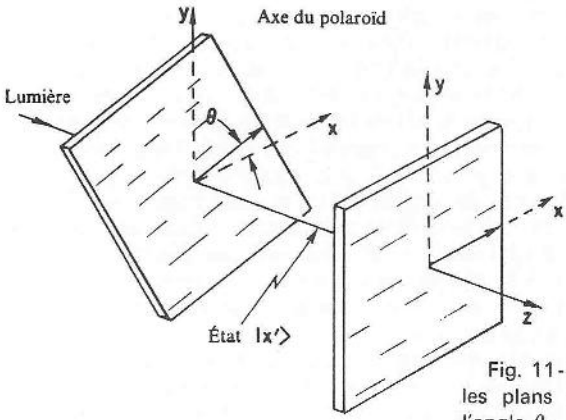


Fig. 11-3. Deux lames de polaroïd dont les plans de polarisation font entre eux l'angle θ.

Posons-nous maintenant la question suivante: supposez qu'un photon, polarisé dans la direction x' par un morceau de polaroïd disposé à l'angle θ, arrive sur un polaroïd disposé à l'angle zéro – comme dans la Fig. 11-3. Que va-t-il se passer? Quelle probabilité a-t-il de passer à travers? La réponse est la suivante: après avoir traversé le premier polaroïd, il est à coup sûr dans l'état $|x'\rangle$. Le second polaroïd laissera passer le photon s'il est dans

l'état $|x\rangle$ (mais il l'absorbera s'il est dans l'état $|y\rangle$). Ce que nous voulons savoir, c'est donc la probabilité pour que le photon se manifeste dans l'état $|x\rangle$. Nous obtenons cette probabilité en prenant le carré du module de l'amplitude $\langle x|x'\rangle$, amplitude pour qu'un photon dans l'état $|x'\rangle$ soit aussi dans l'état $|x\rangle$. Que vaut $\langle x|x'\rangle$? Multipliez tout simplement l'Eq. (11.33) par $\langle x|$ pour obtenir

$$\langle x \mid x'\rangle = \cos\theta \,\langle x \mid x\rangle + \sin\theta \,\langle x \mid y\rangle.$$

Mais $\langle x|y\rangle = 0$ pour des raisons de physique – comme il se *doit*, puisque $|x\rangle$ et $|y\rangle$ sont des états de base – et $\langle x|x\rangle = 1$. Nous obtenons donc

$$\langle x|x'\rangle = \cos\theta,$$

et la probabilité est $\cos^2\theta$. Par exemple, si le premier polaroïd est disposé à 30°, un photon traversera trois fois sur quatre et, une fois sur quatre, il échauffera le polaroïd en y étant absorbé.

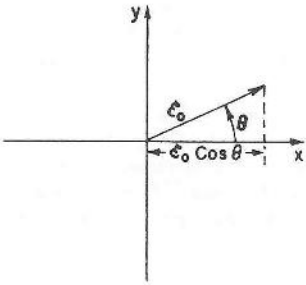


Fig. 11-4. Représentation classique du vecteur électrique $\mathcal{E}$.

Voyons maintenant ce qui se passe dans cette même situation, d'un point de vue classique. Nous aurions un faisceau de lumière avec un champ électrique qui varierait d'une manière ou d'une autre – supposons-le « non-polarisé ». Après avoir traversé le premier polaroïd, le champ électrique, de grandeur $\mathcal{E}$, oscille dans la direction x'; nous pourrions représenter graphiquement ce champ comme un vecteur qui oscille et dont $\mathcal{E}_0$ est la grandeur maximum; c'est le schéma de la Fig. 11-4. Lorsque la lumière arrive au second polaroïd, seule le traverse la composante x du champ électrique, $\mathcal{E}_0 \cos\theta$. L'intensité est proportionnelle au carré du champ et donc à $\mathcal{E}_0^2 \cos^2\theta$. Ainsi l'énergie qui passe à travers, est d'un facteur $\cos^2\theta$ plus faible que celle qui a pénétré le dernier polaroïd.

Les points de vue classique et quantique donnent des résultats similaires. Si vous envoyiez 10 milliards de photons, sur le second polaroïd et si la probabilité moyenne de traversée est pour chacun d'eux, mettons de 3/4, alors il vous faudrait prévoir que les 3/4 des 10 milliards traverseraient. De même, l'énergie qu'ils transporteraient, serait les 3/4 de l'énergie que vous vouliez faire traverser. La théorie classique ne dit rien au sujet du comportement statistique – elle dit seulement, que l'énergie qui traverse doit être exactement les 3/4 de l'énergie que vous aviez envoyée. Ceci est bien sûr impossible s'il n'y a qu'un photon. Il n'existe rien qui soit les 3/4 d'un photon ou il y est tout entier, ou il n'y est pas du tout. La mécanique quantique nous dit: il y est tout entier *trois fois sur quatre*. La relation entre les deux théories est claire.

Que peut-on dire des autres types de polarisation? Par exemple la polarisation circulaire droite? Dans la théorie classique, la polarisation circulaire droite a des composantes x et y égales et déphasées de 90°. Dans la théorie quantique, un photon polarisé circulairement à droite (PCD) a des amplitudes égales pour être polarisé $|x\rangle$ ou $|y\rangle$, et ces *amplitudes* sont déphasées de 90°. En désignant par l'état $|R\rangle$, un photon PCD et par l'état $|L\rangle$, un photon PCG, on peut écrire (voyez Vol. 1, paragraphe 33-1)

$$\begin{aligned} |R\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|x\rangle + i\,|y\rangle), \\ |L\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(|x\rangle - i\,|y\rangle). \end{aligned} \tag{11.34}$$

– le facteur $1/\sqrt{2}$ est là pour normaliser les états. A l'aide de ces états, vous pouvez calculer tout ce que vous voulez comme effets de filtrage ou d'interférence, en utilisant les lois de la théorie quantique. Si vous voulez, vous pouvez aussi choisir $|R\rangle$ et $|L\rangle$ comme états de base et tout exprimer en termes de ces états. Il vous suffit pour cela de montrer que $\langle R|L\rangle = 0$, – ce que vous pouvez faire en prenant la forme conjuguée de la première des équations ci-dessus [voyez l'Eq. (8.13)] et en la multipliant par l'autre. Vous pouvez résoudre la lumière en ses polarisations x et y, ou bien en ses polarisations x' et y', ou encore en ses polarisations droite et gauche; ce sont là autant de bases.

Juste à titre d'exemple, essayons de retourner nos formules. Pouvons-nous représenter l'état $|x\rangle$ comme une combinaison d'états circulaires, droit et gauche? Oui, et voici comment:

$$\begin{aligned} |x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|R\rangle + |L\rangle), \\ |y\rangle &= -\frac{i}{\sqrt{2}}(|R\rangle - |L\rangle). \end{aligned} \tag{11.35}$$

Preuve: additionnez et soustrayez les deux équations en (11.34). C'est facile de passer d'une base à l'autre.

Il faut pourtant signaler un point assez curieux. Si un photon est polarisé circulairement à droite, il ne devrait rien avoir à faire avec les axes x et y. Si nous devions faire la même observation en nous plaçant dans un système de coordonnées tourné d'un certain angle par rapport à la ligne de vol, la lumière resterait polarisée circulairement à droite – et de même pour la gauche. Les lumières polarisées circulairement à droite et gauche restent les mêmes sous toutes les rotations de ce type. La définition est indépendante du choix de la direction x (à ceci près que la direction du photon est donnée). N'est-ce pas agréable – il n'est plus besoin d'axe pour définir la polarisation. C'est beaucoup mieux que x et y. D'un autre côté, n'est-ce pas un peu miraculeux qu'en additionnant les polarisations droite et gauche, vous puissiez trouver quelle était la direction x? Si «droite» et «gauche» ne dépendent en aucune manière de x, comment se fait-il que nous puissions les rassembler et réobtenir x? Nous pouvons partiellement répondre à cette question en écrivant explicitement l'état $|R'\rangle$ qui représente un photon PCD

dans le référentiel x', y'. Dans ce référentiel, vous écririez

$$|R'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|x'\rangle + i\,|y'\rangle).$$

A quoi ressemble un tel état dans le référentiel x, y? Vous n'avez qu'à substituer à x' l'expression en (11.33) et à y' l'expression correspondante – nous ne l'avions pas écrite, mais c'est $(-\sin\theta)\,|x\rangle + (\cos\theta)\,|y\rangle$. Alors:

$$\begin{aligned}|R'\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\cos\theta\,|x\rangle + \sin\theta\,|y\rangle - i\sin\theta\,|x\rangle + i\cos\theta\,|y\rangle]\\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}[(\cos\theta - i\sin\theta)\,|x\rangle + i(\cos\theta - i\sin\theta)\,|y\rangle]\\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|x\rangle + i\,|y\rangle)(\cos\theta - i\sin\theta).\end{aligned}$$

Le premier terme c'est $|R\rangle$ lui-même, et le second c'est $e^{+i\theta}$; notre résultat est donc

$$|R'\rangle = e^{-i\theta}\,|R\rangle. \tag{11.36}$$

Les états $|R\rangle$ et $|R'\rangle$ sont les mêmes au facteur de phase $e^{-i\theta}$ près. Si nous faisons le même travail pour $|L'\rangle$, nous obtenons*

$$|L'\rangle = e^{+i\theta}\,|L\rangle. \tag{11.37}$$

Vous voyez maintenant ce qui se passe. Si nous additionnons $|R\rangle$ et $|L\rangle$, le résultat est différent de ce que nous obtenons en additionnant $|R'\rangle$ et $|L'\rangle$. Par exemple, un photon de polarisation x est la somme de $|R\rangle$ et de $|L\rangle$ [Eq. (11.35)] et un photon de polarisation y est la somme des mêmes termes mais avec un déphasage de 90° en arrière pour l'un et de 90° en avant pour l'autre. C'est précisément ce que nous aurions obtenu en faisant la somme de $|R'\rangle$ et $|L'\rangle$ pour la valeur 90° de l'angle θ, et ceci est correct. Une polarisation x dans le référentiel *prime* est la même chose qu'une polarisation y dans le référentiel initial. Il n'est donc pas tout à fait vrai qu'un photon de polarisation circulaire apparaisse identique dans tout système d'axe. Sa phase (la relation de phase entre les états de polarisations circulaires droite et gauche) garde trace de la direction x.

* C'est similaire à ce que nous avions trouvé (au chapitre 6) pour une particule de spin un demi quand nous faisions tourner les coordonnées autour de l'axe z; nous avions obtenu les facteurs de phase $e^{\pm i\phi/2}$. C'est, en fait, exactement ce que nous avions écrit au paragraphe 5-7 pour les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ d'une particule de spin un – et ceci n'est pas une coïncidence. Le photon est une particule de spin un qui, cependant, n'a pas d'état « zéro ».

11-5 Le méson K de charge nulle*

Nous allons maintenant décrire un système à deux états qui appartient au monde des particules étranges – un système pour lequel la mécanique quantique donne une prédiction des plus remarquables. Le décrire complètement nous entraînerait dans tout un tas de considérations sur les particules étranges, nous serons donc obligés malheureusement de prendre quelques raccourcis. Nous ne pouvons que vous décrire à grandes lignes la façon dont certaines découvertes ont été faites – afin de vous montrer le type de raisonnement qui a été utilisé. Cela commence par la découverte par Gell-Mann et Nishijima du concept d'*étrangeté* et d'une nouvelle loi, la *conservation de l'étrangeté*. C'est en analysant les conséquences de ces nouvelles idées, que Gell-Mann et Pais en arrivèrent à la prédiction d'un phénomène extrêmement remarquable que nous allons décrire. Néanmoins, nous allons d'abord vous parler un peu de l'« étrangeté ».

Il nous faut commencer par ce qu'on appelle les *interactions fortes* des particules nucléaires. Ce sont les interactions responsables des forces nucléaires fortes – elles se distinguent en particulier des interactions électromagnétiques, relativement plus faibles. Ces interactions sont « fortes » en ce sens que si deux particules s'approchent suffisamment pour enfin interagir, elles interagissent de façon intense et produisent très facilement d'autres particules. Les particules nucléaires ont aussi ce qu'on appelle une « interaction faible » par laquelle certaines choses peuvent se produire, telle que la désintégration bêta, mais toujours très lentement du moins à l'échelle de temps nucléaire – les interactions faibles sont de beaucoup, beaucoup d'ordres de grandeur plus faibles que les interactions fortes et même beaucoup plus faibles que les interactions électromagnétiques.

Lorsque l'on s'est mis à étudier les interactions fortes à l'aide des grands accélérateurs, on fut surpris de trouver que certaines choses qui « auraient dû » se produire, et auxquelles on s'attendait – ne se réalisaient pas. Par exemple, dans certaines interactions, une particule d'un certain type ne se manifestait pas quand on l'attendait. Gell-Mann et Nishijima se sont aperçus que beaucoup de ces observations surprenantes pouvaient s'expliquer immédiatement par l'invention d'une nouvelle loi de conservation: *la conservation de l'étrangeté*. Ils suggérèrent l'existence d'un attribut d'une nouvelle sorte associé à chaque particule – dénommé par eux nombre d'« étrangeté » – et la conservation de la « quantité d'étrangeté » dans toute interaction forte.

Supposez, par exemple, qu'un méson négatif de grande énergie – disons une énergie de plusieurs Bev – percute un proton. De l'interaction, peuvent provenir beaucoup d'autres particules: mésons π, mésons K, particules lambda, particules sigma – n'importe lequel des mésons et baryons énumérés dans le tableau 2-2 du Vol. 1. On observe cependant que *certaines combinaisons* seulement apparaissent et d'autres jamais. On connaissait déjà certaines lois de conservation. Tout d'abord, l'énergie et l'impulsion sont toujours conservées. L'énergie et l'impulsion totales après l'événement doivent être les mêmes qu'avant. Il y a en second lieu, la conservation de la charge électrique qui exige

---

* Il nous semble maintenant que le contenu de ce paragraphe est plus long et plus difficile qu'il ne le faudrait à ce point de notre développement. Nous vous suggérons de le sauter et d'enchaîner avec le paragraphe 11-6. Si vous êtes ambitieux et si vous avez du temps, vous pourrez toujours y revenir. Nous le laissons ici parce que c'est un très bel exemple – emprunté à des travaux récents en physique des hautes énergies – de ce que notre formulation quantique des systèmes à deux états permet de faire.

que la charge totale des particules sortantes soit égale à la charge totale apportée par les particules initiales. Dans notre exemple d'un méson K et d'un proton qui se rencontrent, ont réellement lieu :

$$\mathrm{K}^- + \mathrm{p} \rightarrow \mathrm{p} + \mathrm{K}^- + \pi^+ + \pi^- + \pi^0$$

ou (11.38)

$$\mathrm{K}^- + \mathrm{p} \rightarrow \Sigma^- + \pi^+.$$

Et nous n'obtiendrions jamais

$$\mathrm{K}^- + \mathrm{p} \rightarrow \mathrm{p} + \mathrm{K}^- + \pi^+ \quad \text{ou} \quad \mathrm{K}^- + \mathrm{p} \rightarrow \Lambda_0 + \pi^+, \quad (11.39)$$

à cause de la conservation de la charge. On savait aussi que *le nombre de baryons* est conservé. Le nombre de baryons sortants doit être égal au nombre de baryons entrants. D'après cette loi, l'anti-particule d'un baryon est comptée comme *moins un* baryon. Ceci signifie que nous pouvons observer – et de fait nous l'*observons*

$$\mathrm{K}^- + \mathrm{p} \rightarrow \Lambda^0 + \pi^0$$

ou (11.40)

$$\mathrm{K}^- + \mathrm{p} \rightarrow \mathrm{p} + \mathrm{K}^- + \mathrm{p} + \bar{\mathrm{p}}$$

(où $\bar{\mathrm{p}}$ est l'anti-proton, lequel transporte une charge négative). Mais nous ne voyons *jamais*

$$\mathrm{K}^- + \mathrm{p} \rightarrow \mathrm{K}^- + \pi^+ + \pi^0$$

ou (11.41)

$$\mathrm{K}^- + \mathrm{p} \rightarrow \mathrm{p} + \mathrm{K}^- + \mathrm{n}$$

(même lorsqu'il y a beaucoup d'énergie disponible), parce que les baryons ne seraient pas conservés.

Néanmoins, ces lois *n*'expliquent *pas* l'étrange absence des réactions suivantes – qui ne semblent pas à première vue particulièrement différentes de certaines autres dans (11.38) et (11.40) :

$$\mathrm{K}^- + \mathrm{p} \rightarrow \mathrm{p} + \mathrm{K}^- + \mathrm{K}^0$$

ou

$$\mathrm{K}^- + \mathrm{p} \rightarrow \mathrm{p} + \pi^- \quad (11.42)$$

ou

$$\mathrm{K}^- + \mathrm{p} \rightarrow \Lambda^0 + \mathrm{K}^0.$$

L'explication en est la conservation de l'étrangeté. Pour chaque particule il y a un nombre – son *étrangeté S* – et une loi existe selon laquelle l'étrangeté totale *sortante*, pour toute interaction *forte*, doit être égale à l'étrangeté totale *entrante*. Le proton et l'anti-proton (p, $\bar{\mathrm{p}}$), le neutron et l'anti-neutron (n, $\bar{\mathrm{n}}$), et les mésons (π^+, π^0, π^-) ont tous *zéro* pour nombre d'étrangeté ; les mésons K^+ et K^0 ont l'étrangeté $+1$; le K^- et le $\bar{\mathrm{K}}^0$ (l'anti-K^0)*, les particules Λ^0 et Σ ($+$, $\times$, 0, $-$) ont l'étrangeté -1. Il y a aussi une particule d'étrangeté -2 – la particule Ξ

* Lire « *K*-zéro-bar ».

Tableau 11-4

Les nombres d'étrangeté des particules ayant une interaction forte

	S			
	-2	-1	0	$+1$
Baryons		Σ^+	p	
	Ξ^0	Λ^0, Σ^0	n	
	Ξ^-	Σ^-		
Mesons			π^+	K^+
		$\overline{K}^0$	π^0	K^0
		K^-	π^-	

Note: Le π^- est l'anti-particule du π^+ (ou *vice versa*).

(« ksi » majuscule) – et d'autres peut-être non encore connues.* Nous avons fait une liste de ces étrangetés dans le tableau 11-4.

Voyons comment fonctionne la conservation de l'étrangeté pour certaines des réactions que nous avons écrites. Si nous avons au départ un K^- et un proton, l'étrangeté totale est de $(-1+0) = -1$. La conservation de l'étrangeté nous dit que l'étrangeté des produits *après* la réaction doit aussi avoir -1 comme somme. Vous voyez qu'il en est ainsi pour les réactions de (11.38) et (11.40). Mais, dans les réactions de (11.42), l'étrangeté du terme de droite est *zéro* dans chaque cas. De telles réactions ne conservent pas l'étrangeté et ne se produisent pas. Pourquoi? Personne ne le sait. Personne n'en sait plus long que ce que nous venons de vous dire à ce sujet. La nature est faite ainsi.

Voyons maintenant la réaction suivante: un π^- heurte un proton. Vous pourriez obtenir, par exemple, une particule Λ^0 plus un méson K neutre – deux particules neutres. Mais quel K neutre obtenez-vous? Du fait que la particule Λ a une étrangeté -1 et le π et le p^+ une étrangeté zéro, et puisqu'il s'agit d'une réaction de production rapide, l'étrangeté ne doit pas changer. La particule K doit avoir l'étrangeté $+1$ – il faut donc que ce soit le K^0. La réaction est

$$\pi^- + p \rightarrow \Lambda^0 + K^0,$$

avec

$$S = 0 + 0 = -1 + +1 \text{ (conservé).}$$

Si c'était le $\overline{K}^0$ au lieu du K^0, l'étrangeté sur la droite serait -2 — ce que la nature ne permet pas puisque l'étrangeté sur la gauche est zéro. Par contre, on peut produire un $\overline{K}^0$ dans d'autres réactions telles que

$$n + n \rightarrow n + p + \overline{K}^0 + K^+,$$

$$S = 0 + 0 = 0 + 0 + +1 + -1$$

* N.d.T. Une particule d'étrangeté -3, appelée Ω^-, a été découverte en 1964.

ou

$$K^- + p \rightarrow n + \overline{K}^0,$$

$$S = -1 + 0 = 0 + -1.$$

Peut-être vous dites-vous: «tout cela, c'est du vent, car comment *savez*-vous s'il s'agit d'un $\overline{K}^0$ ou d'un K^0? Ils se ressemblent tout à fait. Ils sont anti-particules l'un de l'autre, ils ont donc exactement la même masse et tous deux ont une charge électrique zéro. Comment les distinguez-vous?» Par les réactions qu'*ils* produisent. Par exemple, un $\overline{K}^0$ peut interagir avec la matière pour produire une particule Λ, comme ceci:

$$\overline{K}^0 + p \rightarrow \Lambda^0 + \pi^+,$$

un K^0 ne le peut pas. Par *aucun* moyen un K^0 ne pourra produire une particule Λ lorsqu'il interagit avec la matière ordinaire (des protons et des neutrons).* Ainsi une distinction expérimentale possible entre le K^0 et le $\overline{K}^0$ serait que l'un d'eux produise ensuite des Λ et l'autre pas.

L'une des prédictions de la théorie de l'étrangeté consiste donc en ceci: si, au cours d'une expérience avec des pions de haute énergie, une particule Λ est produite en même temps qu'un méson K neutre, *ce* méson K neutre rencontrant à nouveau la matière ne produira jamais un Λ. L'expérience pourrait se faire à peu près de cette façon: vous envoyez un faisceau de mésons π^- dans une grande chambre à bulles à hydrogène. La trace d'un π^- disparaît, mais quelque part ailleurs une paire de traces apparaît (un proton et un π–) montrant qu'une particule Λ s'est désintégrée – voir la Fig. 11-5. Vous savez alors qu'il existe quelque part un K^0 que vous ne pouvez pas voir.

Vous pouvez quand même savoir par où il est parti en utilisant la conservation de l'impulsion et de l'énergie. (Il pourrait se manifester plus tard en se désintégrant en deux particules chargées, comme indiqué dans la Fig. 11-5 [a].) Tandis qu'il continue son chemin, le K^0 peut rencontrer l'un des noyaux d'hydrogène (un proton) et produire peut-être d'autres particules. La théorie de l'étrangeté prédit qu'il ne produira *jamais* une particule Λ, du moins au moyen d'une réaction simple telle que

$$K^0 + p \rightarrow \Lambda^0 + \pi^0,$$

alors qu'un $\overline{K}^0$ peut très bien le faire. Autrement dit, dans une chambre à bulles un $\overline{K}^0$ pourrait produire l'événement schématisé dans la Fig. 11-5 (b) – dans lequel un Λ^0 est vu grâce à sa désintégration – un K^0 par contre ne peut pas le produire. C'est la première partie de notre histoire. C'est la conservation de l'étrangeté.

---

* Sauf, bien sûr, s'il produit *aussi* deux K^+ ou d'autres particules d'étrangeté totale $+2$. Il suffit d'imaginer qu'il s'agit ici de réactions où l'énergie est insuffisante pour produire ces particules supplémentaires étranges.

** La particule Λ à l'état libre se désintègre lentement, par le biais d'une interaction faible (l'étrangeté peut ne pas être conservée). Les produits de désintégration sont ou bien un p et un π , ou bien un n et un π^0. Le temps de vie est de $2{,}2 \times 10^{-10}$ sec.

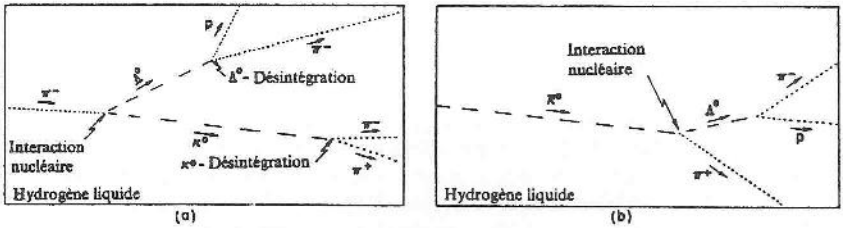


Fig. 11-5. Événements de haute énergie tels qu'on les voit dans une chambre à bulles à hydrogène. (a) Un méson π^- interagit avec un noyau d'hydrogène (un proton) et produit une particule Λ^0 et un méson K^0. Les deux particules se désintègrent dans la chambre. (b) Un méson K^0 interagit avec un proton et produit un méson π^+ et une particule Λ^0 qui ensuite se désintègre. (Les particules neutres ne laissent pas de trace. Leurs trajectoires reconstruites sont indiquées par des tirets.)

La conservation de l'étrangeté *n'est pas* absolument *stricte*. Il existe des désintégrations très lentes de particules étranges – elles prennent beaucoup* de temps, typiquement de l'ordre de 10^{-10} seconde – dans lesquelles l'étrangeté *n'est pas* conservée. On les appelle « désintégrations faibles ». Par exemple, le K^0 se désintègre en deux mésons π (+ et −) avec une durée de vie de 10^{-10} seconde. C'est d'ailleurs grâce à ces désintégrations que les particules K furent d'abord observées. Notez que la réaction de désintégration

$$K^0 \rightarrow \pi^+ + \pi^-$$

ne conserve pas l'étrangeté et ne peut donc pas avoir lieu « rapidement » par interaction forte; elle ne peut procéder que d'une désintégration faible.

Le $\overline{K}^0$ se désintègre lui aussi de cette manière – en un π^+ et un π^- – et aussi avec la même durée de vie

$$\overline{K}^0 \rightarrow \pi^- + \pi^+.$$

A nouveau nous avons une désintégration faible, puisque l'étrangeté n'est pas conservée. Il existe un principe selon lequel à toute réaction correspond une autre réaction, où « matière » est remplacé par « anti-matière » et *vice versa*. Le $\overline{K}^0$ étant l'anti-particule du K^0, il devrait se désintégrer en donnant les anti-particules du π^+ et du π^-, mais l'anti-particule d'un π^+ c'est le π^-. (Ou *vice versa*, si vous préférez. Dans le cas des mésons π, il se trouve que peu importe lequel on appelle « matière »). Du fait des désintégrations faibles, le K^0 et le $\overline{K}^0$ peuvent transiter vers les mêmes produits finaux. Quand ils sont « vus » par leur désintégration – comme dans une chambre à bulles – ils semblent être la même particule. Seules leurs interactions fortes sont différentes.

Enfin nous voilà prêts à décrire le travail de Gell-Mann et de Pais. Ils ont d'abord noté que, puisque le K^0 et le $\overline{K}^0$ peuvent l'un et l'autre se transformer en des états formés de deux mésons π,

* Un temps caractéristique, pour les interactions fortes, est plutôt de l'ordre de 10^{-23} sec.

il doit exister une certaine amplitude pour que le K^0 puisse devenir un $\overline{K}^0$ et aussi pour que le $\overline{K}^0$ puisse devenir un K^0. En écrivant les réactions comme on le fait en chimie, nous aurions

$$K^0 \leftrightarrows \pi^- + \pi^+ \leftrightarrows \overline{K}^0. \tag{11.43}$$

Ces réactions impliquent qu'il existe une certaine amplitude par unité de temps, disons $-i/\hbar$ que multiplie $\langle \overline{K}^0 | W | K^0 \rangle$, pour qu'un K^0 se transforme en un $\overline{K}^0$ par le biais de l'interaction faible responsable de la désintégration en deux mésons π. Il existe aussi l'amplitude correspondante $\langle K^0 | W | \overline{K}^0 \rangle$ pour le processus inverse. Du fait que matière et anti-matière se comportent exactement de la même manière, ces deux amplitudes sont égales numériquement; nous les désignons l'une et l'aure par A:

$$\langle \overline{K}^0 | W | K^0 \rangle = \langle K^0 | W | \overline{K}^0 \rangle = A. \tag{11.44}$$

C'est là – ont dit Gell-Mann et Pais – une situation très intéressante. Là où les gens ont vu jusqu'à présent deux états distincts du monde – le K^0 et le $\overline{K}^0$ – il n'y aurait lieu de voir en fait qu'*un seul système* à deux états puisqu'il existe une amplitude pour passer de l'un à l'autre état. Pour une analyse complète, il faudrait bien sûr s'occuper de beaucoup plus que de deux états, car il y a aussi les états de 2π et autres; mais, étant surtout intéressés par la relation entre le K^0 et le $\overline{K}^0$, ils n'ont pas eu à trop compliquer les choses, et ils ont pu faire l'approximation d'un système à deux états. Il fut tenu compte des autres états dans la mesure où leur effet contribuait implicitement aux amplitudes de l'Eq. (11.44).

En conséquence, Gell-Mann et Pais ont analysé la particule neutre comme un système à deux états. Ils commencèrent par choisir pour leur deux états de base, les états $|K^0\rangle$ et $|\overline{K}^0\rangle$. (A partir de là, l'histoire se déroule de manière très similaire à celle de la molécule d'ammoniac.) Tout état $|\psi\rangle$ de la particule K neutre pouvait alors être défini en précisant les amplitudes pour qu'il soit dans l'un et l'autre des états de base. Nous désignerons ainsi ces amplitudes

$$C_+ = \langle K^0 | \psi \rangle, \qquad C_- = \langle \overline{K}^0 | \psi \rangle. \tag{11.45}$$

L'étape suivante fut d'écrire les équations hamiltoniennes pour ce système à deux états. S'il n'y avait pas de couplage entre le K^0 et le $\overline{K}^0$, les équations seraient simplement

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dC_+}{dt} &= E_0 C_+, \\ i\hbar \frac{dC_-}{dt} &= E_0 C_-. \end{aligned} \tag{11.46}$$

Mais puisqu'il existe une amplitude $\langle \overline{K}^0 | W | K^0 \rangle$ pour que le K^0 se transforme en un $\overline{K}^0$, il faut inclure le terme additionnel

$$\langle \overline{K}^0 | W | K^0 \rangle C_- = AC_-$$

ajouté à droite de la première équation. Il faut de même insérer le terme AC_+ dans l'équation concernant le taux de variation de C_-.

Mais ce n'est pas tout. Lorsqu'on tient compte de l'effet des deux pions, il faut *additionner* l'amplitude pour que le K^0 se transforme en *lui-même* par le processus

$$K^0 \to \pi^- + \pi^+ \to K^0.$$

L'amplitude additionnelle que nous pourrions écrire $\langle K^0 | W | K^0 \rangle$, est égale exactement à $\langle \overline{K}^0 | W | K^0 \rangle$, puisque les amplitudes pour passer au système de deux pions ou pour en revenir sont les mêmes, qu'il s'agisse d'un K^0 ou d'un $\overline{K}^0$. Si vous le désirez, la démonstration détaillée peut se faire ainsi. Écrivez d'abord*:

$$\langle \overline{K}^0 \mid W \mid K^0 \rangle = \langle \overline{K}^0 \mid W \mid 2\pi \rangle \langle 2\pi \mid W \mid K^0 \rangle$$

et

$$\langle K^0 \mid W \mid K^0 \rangle = \langle K^0 \mid W \mid 2\pi \rangle \langle 2\pi \mid W \mid K^0 \rangle.$$

Du fait de la symétrie entre matière et anti-matière, on a

$$\langle 2\pi \mid W \mid K^0 \rangle = \langle 2\pi \mid W \mid \overline{K}^0 \rangle,$$

et aussi

$$\langle K^0 \mid W \mid 2\pi \rangle = \langle \overline{K}^0 \mid W \mid 2\pi \rangle.$$

Il s'ensuit que $\langle K^0 | W | K^0 \rangle = \langle \overline{K}^0 | W | K^0 \rangle$ et aussi que $\langle \overline{K}^0 | W | K^0 \rangle = \langle K^0 | W | \overline{K}^0 \rangle$, ainsi que nous avions dit plus haut. De toute manière, il y a les deux amplitudes $\langle K^0 | W | K^0 \rangle$ et $\langle \overline{K}^0 | W | \overline{K}^0 \rangle$, l'une et l'autre égale à A, qu'il faut insérer dans les équations hamiltoniennes. La première donne un terme AC_- dans le côté droit de l'équation concernant dC_+/dt et la seconde un terme AC_+/dt dans l'équation concernant dC_-/dt. En raisonnant de cette façon, Gell-Mann et Pais conclurent que les équations hamiltoniennes pour le système $K^0\overline{K}^0$ devaient être

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dC_+}{dt} &= E_0 C_+ + AC_- + AC_+, \\ i\hbar \frac{dC_-}{dt} &= E_0 C_- + AC_+ + AC_-. \end{aligned} \tag{11.47}$$

Il nous faut ici rectifier quelque chose que nous avons dit au cours des chapitres précédents: à savoir que deux amplitudes concernant deux processus inverses, comme $\langle K^0 | W | \overline{K}^0 \rangle$ et $\langle \overline{K}^0 | W | K^0 \rangle$, sont toujours des complexes conjugués. C'était vrai tant qu'il s'agissait de particules qui ne se désintégraient pas. Mais si les particules peuvent se désintégrer – et donc « se perdre » – les deux amplitudes ne sont plus nécessairement des complexes conjugués. L'égalité (11.44) ne signifie donc pas que les amplitudes sont des nombres réels; elles

* Nous faisons ici une simplification. Le système de 2π peut avoir beaucoup d'états correspondant aux diverses impulsions des mésons π; nous devrions donc écrire le côté droit de cette équation sous la forme d'une somme portant sur les divers états de base des π. Mais le traitement complet conduirait aux mêmes conclusions.

sont en fait complexes. Par conséquent le coefficient A est complexe ; et nous ne pouvons pas simplement l'incorporer dans l'énergie E_0.

Ayant souvent joué avec les spins des électrons et autres, nos héros savaient que les équations hamiltoniennes (11.47) signifiaient qu'il existait *une autre* paire d'états de base que l'on pourrait utiliser aussi pour représenter le système de la particule K et qui auraient des comportements particulièrement simples. Ils se dirent « prenons la somme et la différence de ces deux équations. D'autre part, mesurons toutes nos énergies en prenant E_0 pour origine et prenons des unités d'énergie et de temps pour lesquelles $\hbar = 1$. » (C'est ce que font toujours les théoriciens modernes de la physique. Cela ne change rien à la physique, mais les équations prennent des formes plus simples.) Voici leur résultat :

$$i\frac{d}{dt}(C_+ + C_-) = 2A(C_+ + C_-), \qquad i\frac{d}{dt}(C_+ - C_-) = 0. \tag{11.48}$$

On voit immédiatement que les combinaisons d'amplitudes $(C_+ + C_-)$ et $(C_+ - C_-)$ agissent indépendamment l'une de l'autre (elles correspondent bien sûr aux états stationnaires que nous avons étudiés antérieurement). Ils pensèrent donc que l'utilisation d'une représentation différente pour la particule K serait plus pratique. Ils définirent les deux états

$$|\mathrm{K}_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\mathrm{K}^0\rangle + |\overline{\mathrm{K}}^0\rangle), \qquad |\mathrm{K}_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\mathrm{K}^0\rangle - |\overline{\mathrm{K}}^0\rangle). \tag{11.49}$$

Ils dirent qu'au lieu de penser aux mésons K^0 et $\overline{\mathrm{K}}^0$, on peut tout aussi bien penser en termes des deux particules (ou « états ») K_1 et K_2. (Ils correspondent naturellement aux états que nous avons appelés d'habitude $|I\rangle$ et $|II\rangle$. Nous n'utilisons pas notre notation ancienne, car nous voulons suivre maintenant la notation de nos auteurs – celle d'ailleurs que vous verrez dans les séminaires de physique.)

Mais Gell-Mann et Pais ne firent pas tout cela dans le seul but de donner de nouveaux noms aux particules – il y a aussi, dans tout cela, une certaine physique étrange et nouvelle. Supposez que C_1 et C_2 sont les amplitudes pour qu'un certain état $|\psi\rangle$ soit un méson K_1 ou K_2 :

$$C_1 = \langle \mathrm{K}_1 | \psi\rangle, \qquad C_2 = \langle \mathrm{K}_2 | \psi\rangle.$$

Des équations (11.49), on peut tirer

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(C_+ + C_-), \qquad C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(C_+ - C_-). \tag{11.50}$$

L'Eq. (11.48) devient alors

$$i\frac{dC_1}{dt} = 2AC_1, \qquad i\frac{dC_2}{dt} = 0. \tag{11.51}$$

Les solutions en sont

$$C_1(t) = C_1(0)e^{-i2At}, \qquad C_2(t) = C_2(0), \tag{11.52}$$

où, bien sûr, $C_1(0)$ et $C_2(0)$ sont les amplitudes à $t = 0$.

Ces équations nous disent que si une particule K neutre commence, à $t = 0$, dans l'état $|K_1\rangle$ [$C_1(0) = 1$ et $C_2(0) = 0$], les amplitudes au temps t seront

$$C_1(t) = e^{-i2At}, \qquad C_2(t) = 0.$$

Si l'on se souvient que A est un nombre complexe, il est commode de poser $A = a - i\beta$. (Nous écrivons *moins* $i\beta$, parce que la partie imaginaire de $2A$ se trouve être négative). Après cette substitution, $C_1(t)$ devient

$$C_1(t) = C_1(0)e^{-\beta t}e^{-i\alpha t}. \tag{11.53}$$

La probabilité de trouver une particule K_1 à l'instant t est le carré du module de cette amplitude, soit $e^{-2\beta t}$. Et, du fait des Eq. (11.52), la probabilité de trouver l'état K_2 est nulle à tout moment. Cela signifie que si vous mettez une particule K dans un état $|K_1\rangle$, la probabilité de la retrouver dans le même état décroît exponentiellement avec le temps, mais vous ne la retrouverez jamais dans l'état $|K_2\rangle$. Où va-t-elle? Elle se désintègre en deux mésons π avec la vie moyenne $\tau = 1/2\beta$, laquelle est, expérimentalement, 10^{-10} sec. Nous tenions compte de cela lorsque nous disions que A était complexe.

D'autre part, l'Eq. (11.52) nous dit que si nous mettons une particule K entièrement dans l'état K_2, elle y restera pour toujours. Eh bien, ce n'est pas tout à fait vrai. Expérimentalement, on observe qu'il se désintègre en *trois* mésons π, mais 600 fois plus lentement que la désintégration en deux pions que nous avons décrite. Il y a donc d'autres termes, peu importants, négligés dans notre approximation. Mais, tant que l'on considère seulement la désintégration en deux pions, le K_2 a une durée «éternelle».

Maintenant, terminons l'histoire de Gell-Mann et Pais. Ils en vinrent à considérer ce qui se passe lorsqu'une particule K est produite *en même temps qu'une particule* Λ^0 dans une interaction *forte*. Puisqu'elle doit avoir dans ce cas l'étrangeté $+1$, elle doit être produite dans l'état K^0. Ainsi, à $t = 0$ ce n'est ni un K_1 ni un K_2 mais un *mélange*. Les conditions initiales sont

$$C_+(0) = 1, \qquad C_-(0) = 0.$$

Mais, d'après l'Eq. (11.50) cela signifie que

$$C_1(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}, \qquad C_2(0) = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

et encore, d'après l'Eq. (11.51)

$$C_1(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\, e^{-\beta t}e^{-i\alpha t}, \qquad C_2(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}. \tag{11.54}$$

Maintenant souvenez-vous que K_1 et K_2 sont l'un et l'autre des combinaisons linéaires de K^0 et $\overline{K}^0$. Dans les Eq. (11.54), les amplitudes ont été choisies de sorte qu'à $t = 0$, les contributions de $\overline{K}^0$ s'annulent l'une l'autre par interférence, laissant seul l'état K^0. Mais l'état $|K_1\rangle$ *varie avec le temps* alors que l'état $|K_2\rangle$ *ne varie pas*. Au-delà de $t = 0$, l'interférence entre C_1 et C_2 donnera des amplitudes finies pour K^0 et pour $\overline{K}^0$.

Que signifie tout cela? Revenons-en à l'expérience que nous avions schématisée dans la Fig. 11-5. Un méson π^- produit une particule Λ^0 et un méson K^0 qui se ballade à travers l'hydrogène dans la chambre. Tandis qu'il progresse, il a une certaine chance, faible mais constante, de percuter un noyau d'hydrogène. Au début, nous pensions que la conservation de l'étrangeté empêcherait la particule K de fabriquer un Λ^0 dans une telle interaction. Nous voyons maintenant que ceci n'est pas vrai. Car, bien que notre particule K *soit, lors de sa création*, un K^0 – lequel ne peut pas fabriquer de Λ^0 –, elle ne reste pas dans cet état. Bientôt il y aura une certaine amplitude pour qu'elle ait basculé dans l'état $\overline{K}^0$. On doit donc s'attendre à observer parfois un Λ^0 produit sur le parcours de la particule K. Les chances pour que cela arrive sont données par l'amplitude C_-, que nous pouvons relier à C_1 et C_2 [en utilisant à rebours les Eq. (11.50)]. Cette relation s'écrit

$$C_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(C_1 - C_2) = \tfrac{1}{2}(e^{-\beta t}e^{-i\alpha t} - 1). \tag{11.55}$$

Tandis que notre particule K continue son chemin, la probabilité pour qu'elle «agisse comme» un $\overline{K}^0$ est égale à $|C_-|^2$, c'est-à-dire

$$|C_-|^2 = \tfrac{1}{4}(1 + e^{-2\beta t} - 2e^{-\beta t}\cos\alpha t). \tag{11.56}$$

Un résultat étrange et compliqué!

Voilà donc la remarquable prédiction de Gell-Mann et Pais: quand un K^0 est produit, les chances pour qu'il se transforme en $\overline{K}^0$ – fait que pourra mettre en évidence la production d'un Λ^0 – varient avec le temps selon l'Eq. (11.56). Cette prédiction provient seulement de la logique pure et des principes de base de la mécanique quantique – sans qu'il soit nécessaire de rien savoir du fonctionnement interne de la particule K. Étant donné que personne ne sait rien sur les rouages internes, Gell-Mann et Pais ne pouvaient aller au-delà. Ils ne pouvaient pas donner des valeurs théoriques à α et à β. Et personne n'a su le faire depuis. Ils ont pu donner pour β une valeur déduite du taux expérimental de désintégration en deux π ($2\beta = 10^{10}$ sec.), mais, quant à α, ils ne purent rien en dire.

Nous avons fait le graphique des fonctions de l'Eq. (11.56) dans la Fig. 11-6, pour deux valeurs de α. Vous voyez que la forme dépend très fortement du rapport entre α et β. Au départ, la probabilité $\overline{K}^0$ est nulle; elle croît ensuite. Si α est grand la probabilité aura de fortes oscillations. Si α est petit, il y aura peu ou pas d'oscillation – la probabilité aura simplement une croissance régulière jusqu'à 1/4.

Dans une situation expérimentale typique, la particule K se déplace à une vitesse constante proche de la vitesse de la lumière. Les courbes de la Fig. 11-6 représentent donc aussi la probabilité d'observer un $\overline{K}^0$ en fonction de la longueur parcourue – avec des distances qui sont typiquement de quelques centimètres. Vous pouvez voir ce que cette prédiction a d'étonnant. Vous produisez une seule particule et au lieu de se désintégrer simplement, elle fait quelque chose d'autre. Parfois elle se désintègre et parfois, elle se transforme en une particule d'un type différent. Sa probabilité caractéristique de produire un effet varie d'étrange manière le long de son parcours. Il n'y a rien de tout à fait semblable dans la nature. Et cette prédiction des plus remarquables a été déduite de spéculations portant seulement sur les interférences entre amplitudes.

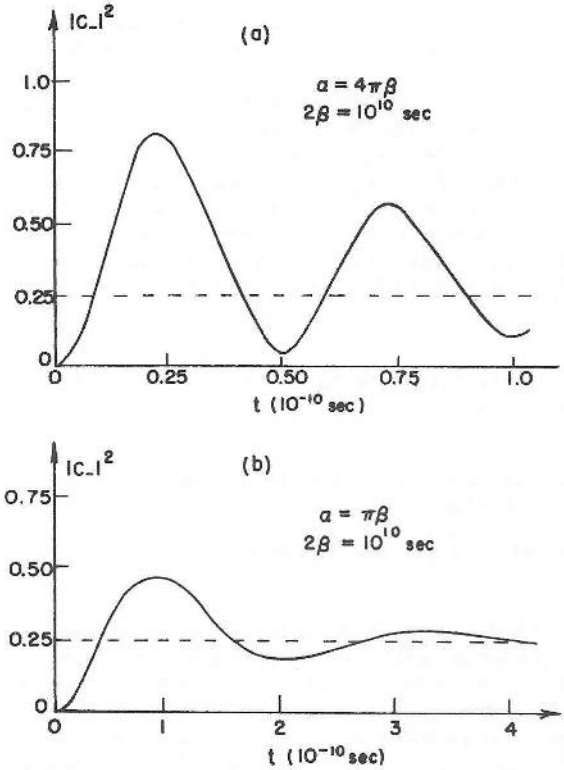


Fig. 11-6. La fonction de l'Eq. (11.56): (a) pour $\alpha = \pi\beta$ (b) pour $\alpha = 4\pi\beta$ (avec $2\beta = 10^{10}$ sec).

S'il existe un endroit où l'on a des chances de vérifier de la manière la plus pure les principes essentiels de la mécanique quantique – la superposition des amplitudes se produit-elle ou pas? – c'est bien là. Bien que cet effet ait été prédit depuis déjà plusieurs années, il n'existe pas de détermination expérimentale tout à fait convaincante*. Il y a quelques résultats grossiers qui indiquent que α n'est pas nul et que l'effet se produit réellement – α serait compris entre 2β et 4β. C'est tout ce que l'on sait du point de vue expérimental. Ce serait très beau d'établir la courbe exactement, pour voir si le principe de superposition est encore valable dans un monde aussi mystérieux que celui des particules étranges – sans que l'on connaisse ni les mécanismes de désintégration, ni la raison de l'étrangeté.

L'analyse que nous venons de décrire est très caractéristique de la façon dont on utilise aujourd'hui la mécanique quantique pour la recherche d'une compréhension des particules étranges. Toutes les théories compliquées dont vous pouvez entendre parler à ce sujet ne sont ni plus

* N.d.T. Cet effet d'interférence a été observé de façon tout à fait convaincante ces dernières années, à tel point qu'il est maintenant à la base de nombreuses expériences visant à déterminer les propriétés physiques du système $K^0 - K^{-0}$.

ni moins que de simples tours de passe-passe de ce genre-là, utilisant le principe de superposition et autres principes de mécanique quantique de cet acabit. Certains prétendent avoir des théories qui leur permettent de calculer α et β, ou au moins α, connaissant β, mais ces théories n'ont aucun intérêt. Par exemple la théorie qui prédit la valeur de α connaissant β, nous dit que cette valeur de α devrait être infinie. L'ensemble des équations dont ils partent concerne deux mésons π qui transitent vers un K^0 et ainsi de suite. Après manipulation, on aboutit en effet à deux équations similaires à celles que nous avons ici; mais comme il y a un nombre infini d'états de deux pions, selon leurs impulsions, l'intégration sur toutes les possibilités donne un α infini. Pourtant, l'α de la nature *n'est pas* infini. Les théories dynamiques sont donc fausses. Il est vraiment tout à fait remarquable que les seules prédictions que l'on puisse faire dans le monde des particules étranges aient pour origine les principes de mécanique quantique du niveau de ce cours.

11-6 Généralisation aux systèmes à N états

Nous en avons terminé avec tous les systèmes à deux états dont nous voulions parler. Dans les chapitres suivants, nous en viendrons à l'étude des systèmes à davantage d'états. L'extension aux systèmes à N états des idées que nous avons développées pour les systèmes à deux états, est assez directe. Cela se fait ainsi.

Si un système a N états distincts, nous pouvons représenter chaque état $|\psi(t)\rangle$ comme une combinaison linéaire d'un ensemble quelconque d'états de base $|i\rangle$, où $i = 1, 2, 3, \ldots, N$;

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\text{tout } i} |i\rangle C_i(t). \tag{11.57}$$

Les coefficients $C_i(t)$ sont les amplitudes $\langle i|\psi(t)\rangle$. Le comportement des amplitudes C_i en fonction du temps, est déterminé par les équations

$$i\hbar \frac{dC_i(t)}{dt} = \sum_j H_{ij} C_j, \tag{11.58}$$

où la matrice énergie H_{ij} décrit la physique du problème. Cela ressemble au cas de deux états. Seulement, cette fois, i et j doivent chacun avoir pour domaine l'ensemble des N états de base, et la matrice énergie H_{ij} – ou si vous préférez, le hamiltonien – est une matrice N par N avec N^2 éléments. Comme auparavant, $H_{ij}^* = H_{ji}$ – pour autant que les particules soient conservées – et les éléments diagonaux H_{ii} sont des nombres réels.

Nous avons trouvé une solution générale pour les C d'un système à deux états lorsque la matrice énergie est constante (indépendante de t). Il n'est pas difficile non plus de résoudre l'Eq. (11.58) pour un système à N états, quand H ne dépend pas du temps. A nouveau, nous commençons par chercher une solution possible pour laquelle les amplitudes ont toutes la *même* dépendance en temps. Nous essayons

$$C_i = a_i e^{-(i/\hbar)Et}. \tag{11.59}$$

Quand on substitue ces C_i dans (11.58) les dérivées $dC_i(t)/dt$ deviennent simplement $(-i/\hbar)EC_i$. En supprimant le facteur exponentiel commun à tous les termes, on obtient:

$$Ea_i = \sum_j H_{ij}a_j. \tag{11.60}$$

C'est un ensemble de N équations algébriques linéaires pour les N inconnues a_1, $a_2 \ldots a_n$ et il n'y a de solution que si vous avez de la chance – uniquement si le déterminant des coefficients de tous les a est nul. Mais il n'y a pas lieu d'être aussi compliqué; vous pouvez simplement commencer à résoudre les équations de la manière que vous voudrez et vous trouverez qu'on ne peut les résoudre que pour certaines valeurs de E. (Rappelez-vous que E est la seule chose ajustable que nous ayons dans ces équations.)

Si néanmoins vous voulez être formalistes, vous pouvez écrire l'Eq. (11.60) sous la forme

$$\sum_j (H_{ij} - \delta_{ij}E)a_j = 0. \tag{11.61}$$

Vous pouvez ensuite utiliser la règle – si vous la connaissez – selon laquelle ces équations n'ont une solution que pour les valeurs de E qui satisfont à

$$\text{Det}\,(H_{ij} - \delta_{ij}E) = 0. \tag{11.62}$$

Chaque terme du déterminant est simplement H_{ij}, sauf que E est soustrait de chaque élément diagonal. Ainsi, l'Eq. (11.62) signifie simplement

$$\text{Det}\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & \ldots \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & \ldots \\ H_{31} & E_{32} & H_{33} - E & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{pmatrix} = 0. \tag{11.63}$$

Ce n'est là, bien sûr, qu'une forme particulière d'équation algébrique pour la variable E; c'est la somme d'un tas de produits portant sur tous les termes pris dans un certain ordre. Ces produits donneront toutes les puissances de E jusqu'à E^N.

Nous avons donc un polynôme du $N^{\text{ième}}$ ordre égal à zéro; il y a en général N racines. (Nous devons nous souvenir que certaines d'entre elles peuvent être des racines multiples – autrement dit, plusieurs racines peuvent être égales.) Désignons ces N racines par

$$E_I, E_{II}, E_{III}, \ldots, E_{\mathbf{n}}, \ldots, E_{\mathbf{N}}. \tag{11.64}$$

(Nous utiliserons **n** pour représenter le $n^{\text{ième}}$ chiffre romain; **n** prend donc toutes les valeurs I, II, . . ., N.) Il se peut que certaines de ces énergies soient égales – disons $E_{II} = E_{III}$ – mais nous préférons leur conserver des noms différents.

Les équations (11.60) – ou (11.61) – ont une seule solution pour chaque valeur de E. Si nous portons l'une quelconque des valeurs de E – disons $E_{\mathbf{n}}$ – dans (11.60) et si nous cherchons les solutions pour les a_i, nous obtenons un ensemble de valeurs associées à l'énergie $E_{\mathbf{n}}$. Nous désignons ces solutions par $a_i(\mathbf{n})$.

En portant ces $a_i(\mathbf{n})$ dans l'Eq. (11.59), nous obtenons les amplitudes $C_i(\mathbf{n})$, amplitudes pour qu'un état d'énergie définie soit dans l'état de base $|i\rangle$. En désignant par $|\mathbf{n}\rangle$ le vecteur

d'état représentant à $t = 0$ l'état d'énergie définie, nous pouvons écrire

$$C_i(\mathbf{n}) = \langle i \mid \mathbf{n} \rangle e^{(i/\hbar)E_{\mathbf{n}}t},$$

avec

$$\langle i \mid \mathbf{n} \rangle = a_i(\mathbf{n}). \tag{11.65}$$

L'état d'énergie définie complet $|\psi_{\mathbf{n}}(t)\rangle$ peut alors s'écrire

$$|\psi_{\mathbf{n}}(t)\rangle = \sum_i |i\rangle a_i(\mathbf{n}) e^{-(i/\hbar)E_{\mathbf{n}}t},$$

ou

$$|\psi_{\mathbf{n}}(t)\rangle = |\mathbf{n}\rangle e^{(i/\hbar)E_{\mathbf{n}}t}. \tag{11.66}$$

Les vecteurs d'état $|\mathbf{n}\rangle$ décrivent la configuration des états d'énergie définie, mais le facteur de dépendance en temps est omis. Ils constituent ainsi des vecteurs constants que l'on peut utiliser comme nouvelle base si on le désire. Chacun des états $|\mathbf{n}\rangle$ a la propriété suivante – que vous pouvez facilement établir –: sous l'action de l'opérateur hamiltonien $\hat{H}$, il redonne simplement le même état que multiplie $E_{\mathbf{n}}$

$$\hat{H} \mid n\rangle = E_{\mathbf{n}} \mid n\rangle. \tag{11.67}$$

L'énergie $E_{\mathbf{n}}$ apparaît ainsi comme un nombre caractéristique de l'opérateur hamiltonien $\hat{H}$. Comme nous l'avons vu, un hamiltonien aura en général plusieurs énergies caractéristiques. Dans le monde des mathématiciens, on les appelle « valeurs propres » de la matrice H_{ij}. Les physiciens les appellent habituellement des valeurs « eigen » de H (« Eigen » est le mot allemand pour « caractéristique » ou « propre »). A chaque valeur « eigen » de H autrement dit à chaque énergie – correspond un état d'énergie définie, état que nous avons désigné par « état stationnaire ». On désigne le plus souvent ces états $|\mathbf{n}\rangle$ comme « états 'eigen' de $\hat{H}$ ». A chaque état eigen correspond une valeur eigen particulière $E_{\mathbf{n}}$.

De manière générale, les états $|\mathbf{n}\rangle$ – qui sont au nombre de N – peuvent définir une base. Pour que ce soit vrai, il faut que tous les états soient orthogonaux, ce qui signifie que pour deux quelconques d'entre eux, disons $|\mathbf{n}\rangle$ et $|\mathbf{m}\rangle$,

$$\langle \mathbf{n} \mid \mathbf{m} \rangle = 0. \tag{11.68}$$

Ceci sera automatiquement vrai si toutes les énergies sont différentes. On peut d'autre part multiplier tous les $a_i(\mathbf{n})$ par un facteur approprié pour que tous les états soient normalisés – par là nous entendons que,

$$\langle \mathbf{n} \mid \mathbf{n} \rangle = 1 \tag{11.69}$$

pour tout $|\mathbf{n}\rangle$.

Quand il arrive par accident que l'Eq. (11.63) a deux racines (ou plus) à la même énergie, il y a alors quelques complications mineures. Tout d'abord, il y a bien encore deux séries différentes de coefficients a_i même pour des valeurs égales de l'énergie, mais les états qu'ils définissent peuvent *ne pas* être orthogonaux. Supposez qu'ayant procédé de façon normale vous trouviez deux états stationnaires avec des énergies égales – désignons-les par $|\mu\rangle$ et $|\nu\rangle$. Il

se peut qu'ils ne soient pas orthogonaux – si vous êtes malchanceux, vous aurez

$$\langle \mu \mid \nu \rangle \neq 0.$$

Mais il vous sera chaque fois possible de mijoter deux nouveaux états que nous désignerons par $|\mu'\rangle$ et $|\nu'\rangle$ qui, tout en ayant la même énergie, sont aussi orthogonaux; on aura donc

$$\langle \mu' \mid \nu' \rangle = 0. \tag{11.70}$$

Vous pouvez aboutir à cela en construisant $|\mu'\rangle$ et $|\nu'\rangle$ comme des combinaisons linéaires de $|\mu\rangle$ et $|\nu\rangle$ dont les coefficients sont choisis de manière à satisfaire l'Eq. (11.70). Nous supposerons en général que ceci a été fait et, par conséquent, que tous nos états d'énergie propre sont orthogonaux.

Nous aimerions, pour le plaisir, prouver que deux états stationnaires d'énergies différentes sont toujours orthogonaux. Pour l'état $|\mathbf{n}\rangle$ d'énergie $E_{\mathbf{n}}$, on a

$$\hat{H} \mid \mathbf{n}\rangle = E_{\mathbf{n}} \mid \mathbf{n}\rangle. \tag{11.71}$$

Cette équation d'opérateur implique en fait une équation entre nombres. D'ailleurs, après que nous ayons remis les parties manquantes, elle s'écrit

$$\sum_j \langle i \mid \hat{H} \mid j\rangle\langle j \mid \mathbf{n}\rangle = E_{\mathbf{n}}\langle i \mid \mathbf{n}\rangle. \tag{11.72}$$

Si nous prenons le complexe conjugué de cette équation, nous obtenons

$$\sum_j \langle i \mid \hat{H} \mid j\rangle^* \langle j \mid \mathbf{n}\rangle^* = E_{\mathbf{n}}^* \langle i \mid \mathbf{n}\rangle^*. \tag{11.73}$$

Souvenez-vous maintenant que le complexe conjugué d'une amplitude est l'amplitude du processus inverse; ainsi (11.73) peut se récrire sous la forme

$$\sum_j \langle \mathbf{n} \mid j\rangle\langle j \mid \hat{H} \mid i\rangle = E_{\mathbf{n}}^* \langle \mathbf{n} \mid i\rangle. \tag{11.74}$$

Cette équation étant vraie *quel que soit i*, elle a pour «forme condensée»

$$\langle \mathbf{n} \mid \hat{H} = E_{\mathbf{n}}^* \langle \mathbf{n} \mid, \tag{11.75}$$

C'est ce qu'on appelle la relation «*adjointe*» de (11.71).

On peut maintenant prouver sans difficulté que $E_{\mathbf{n}}$ est un nombre réel. Nous multiplions l'Eq. (11.71) par $\langle \mathbf{n}|$ pour obtenir

$$\langle \mathbf{n} \mid \hat{H} \mid \mathbf{n}\rangle = E_{\mathbf{n}}, \tag{11.76}$$

puisque $\langle \mathbf{n} \mid \mathbf{n}\rangle = 1$. Nous multiplions ensuite l'Eq. (11.75) sur la gauche par $|\mathbf{n}\rangle$ et nous obtenons

$$\langle \mathbf{n} \mid \hat{H} \mid \mathbf{n}\rangle = E_{\mathbf{n}}^*. \tag{11.77}$$

En comparant (11.76) et (11.77), on voit immédiatement que

$$E_{\mathbf{n}} = E_{\mathbf{n}}^{*}, \tag{11.78}$$

ce qui signifie que $E_{\mathbf{n}}$ est réel. Nous pouvons effacer l'étoile de $E_{\mathbf{n}}$ dans l'équation (11.75).

Nous voilà enfin en mesure de montrer que les états d'énergies différentes sont orthogonaux. Prenons $|\mathbf{n}\rangle$ et $|\mathbf{m}\rangle$ deux quelconques des états de base d'énergie définie. En appliquant à l'état $\mathbf{m}$ l'Eq. (11.75) et en multipliant ensuite par $|\mathbf{n}\rangle$, nous obtenons

$$\langle \mathbf{m} | \hat{H} | \mathbf{n} \rangle = E_{\mathbf{m}} \langle \mathbf{m} | \mathbf{n} \rangle.$$

Si, d'autre part, nous multiplions (11.71) par $\langle \mathbf{m}|$, nous obtenons

$$\langle \mathbf{m} | \hat{H} | \mathbf{n} \rangle = E_{\mathbf{n}} \langle \mathbf{m} | \mathbf{n} \rangle.$$

Les termes de gauche de ces deux équations étant égaux, les termes de droite le sont aussi, d'où:

$$E_{\mathbf{m}} \langle \mathbf{m} | \mathbf{n} \rangle = E_{\mathbf{n}} \langle \mathbf{m} | \mathbf{n} \rangle. \tag{11.79}$$

Si $E_{\mathbf{m}} = E_{\mathbf{n}}$, l'équation ne nous apprend rien. Mais si les énergies des deux états $|\mathbf{m}\rangle$ et $|\mathbf{n}\rangle$ *sont différentes* ($E_{\mathbf{m}} \neq E_{\mathbf{n}}$), l'Eq. (11.79) nous dit que $\langle \mathbf{m} | \mathbf{n} \rangle$ doit être nul; c'est ce que nous voulions montrer. Les deux états sont nécessairement orthogonaux, pour autant que $E_{\mathbf{n}}$ et $E_{\mathbf{m}}$ sont numériquement différents.

12

La structure hyper-fine de l'hydrogène

12-1 Les états de base d'un système fait de deux particules de spin un demi

12-2 Le hamiltonien pour l'état d'énergie le plus bas de l'hydrogène

12-3 Les niveaux d'énergie

12-4 L'effet Zeeman

12-5 Les états en présence d'un champ magnétique

12-6 La matrice de projection pour un spin un

12-1 Les états de base d'un système fait de deux particules de spin un demi

Dans ce chapitre, nous prenons le cas de la « structure hyper-fine » de l'hydrogène, car d'un point de vue physique c'est un très bon exemple de ce que nous pouvons déjà faire avec la mécanique quantique. Dans cet exemple, il y a plus de deux états; et ceci illustrera très bien les méthodes de mécanique quantique, telles qu'elles sont appliquées à des problèmes un peu plus compliqués. Cet exemple est assez compliqué pour que, lorsque vous aurez vu comment on le traite, vous puissiez immédiatement généraliser à toutes sortes de problèmes.

Comme vous le savez, l'atome d'hydrogène consiste en un électron installé au voisinage du proton; cet électron occupe l'un des états d'une suite discrète d'états d'énergies différentes et dans chacun de ces états, son mouvement est d'un type différent. Le premier état excité, par exemple, est situé à 0,75 Rydberg, soit à peu près 10 électron volts, au-dessus de l'état d'énergie minimum. Mais même l'état appelé état d'énergie minimum n'est pas un état unique d'énergie définie, à cause des spins de l'électron et du proton. Ces spins sont responsables de la structure « hyper-fine » des niveaux d'énergie: tous les niveaux d'énergie se subdivisent en plusieurs niveaux presque égaux.

L'électron peut avoir son spin ou bien « en haut » ou bien « en bas » et il en va de même pour le proton. Il existe donc *quatre* états possibles de spin pour chaque situation dynamique de l'atome. Autrement dit, quand on parle de l'état d'énergie minimum de l'hydrogène, on sous-entend en fait les quatre états d'énergie minimum et non pas l'état tout à fait le plus bas. Les quatre états de spin n'ont pas tous exactement la même énergie; il y a des petits décalages par rapport à l'énergie que nous aurions en l'absence de spins. Cependant ces décalages sont, beaucoup plus petits que les 10 volts environ qui séparent l'état d'énergie minimum de l'état situé juste au-dessus. En conséquence, chaque état dynamique a son énergie subdivisée en une série de niveaux d'énergie très voisins – c'est ce que l'on appelle la structure hyper-fine.

Ce sont les différences d'énergie entre les quatre états de spin que nous voulons calculer dans ce chapitre. La structure hyper-fine est due à l'interaction entre les moments magnétiques

de l'électron et du proton, laquelle donne une énergie magnétique légèrement différente pour chaque état de spin. Ces décalages d'énergie ne sont que d'environ un dix millionième d'électron volt – ce qui est vraiment très petit par rapport à 10 volts! C'est à cause de cette grande différence qu'il nous est possible de considérer l'état d'énergie minimum de l'hydrogène comme un système « à quatre états », sans nous préoccuper des nombreux autres états d'énergie plus élevée. Nous nous limiterons ici à une étude de la structure hyper-fine de l'état d'énergie minimum de l'atome d'hydrogène.

Pour ce que nous voulons faire, les détails sur les *positions* de l'électron et du proton ne nous importent pas; tout cela a été, en quelque sorte, arrangé par l'atome lui-même – il s'est installé de lui-même dans l'état d'énergie minimum. Il nous suffit de savoir que nous avons un électron et un proton au voisinage l'un de l'autre, ayant entre eux des relations spatiales définies. Par ailleurs, leurs spins peuvent avoir diverses orientations relatives. Et c'est seulement l'effet des spins que nous voulons considérer.

La première question qu'il nous faut aborder est celle-ci: Quels sont les *états de base* du système? Mais la question est mal posée: il n'existe pas un ensemble « *unique* » d'états de base, parce que, bien sûr, l'ensemble d'états de base que vous pouvez choisir, n'est pas unique. Il est toujours possible de construire d'autres ensembles d'états définissant une base, par combinaisons linéaires des premiers. Beaucoup de choix sont toujours possibles, tous aussi légitimes. Ainsi la question n'est pas: quels sont *les* états de base, mais bien quel ensemble d'états *pourrait* constituer une base? C'est à nous de choisir celui qui nous convient le mieux. En général, il vaut mieux choisir au départ l'ensemble d'états dont la signification *physique* est la plus claire. Ce choix peut fort bien ne pas correspondre à la solution, ou encore n'avoir aucune importance *directe*, mais il rendra en général plus facile la compréhension de ce qui se passe.

Nous choisissons les quatre états de base suivant:

État 1: L'électron et le proton ont l'un et l'autre spin « en haut ».
État 2: L'électron a spin « en haut » et le proton « en bas ».
État 3: L'électron a spin « en bas » et le proton « en haut ».
État 4: L'électron et le proton ont l'un et l'autre spin « en bas ».

Nous avons besoin d'une notation pratique et nous représenterons donc ces quatre états comme suit:

$$\left.\begin{array}{l}\textit{État 1:}\ |++\rangle;\ \text{électron } \textit{haut}, \text{ proton } \textit{haut}.\\ \textit{État 2:}\ |+-\rangle;\ \text{électron } \textit{haut}, \text{ proton } \textit{bas}.\\ \textit{État 3:}\ |-+\rangle;\ \text{électron } \textit{bas}, \text{ proton } \textit{haut}.\\ \textit{État 4:}\ |--\rangle;\ \text{électron } \textit{bas}, \text{ proton } \textit{bas}.\end{array}\right\} \tag{12.1}$$

Nous devrons nous souvenir que le *premier* signe plus ou moins se réfère à l'électron et le *second* au proton. Pour pouvoir nous y référer, nous avons groupé ces notations dans la Fig. 12-1. Il sera parfois pratique de désigner ces états par $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$ et $|4\rangle$.

Vous objecterez peut-être « ces particules interagissent, il se peut donc que ce ne soient pas là des états de base corrects. Il semblerait que vous considérez les deux particules

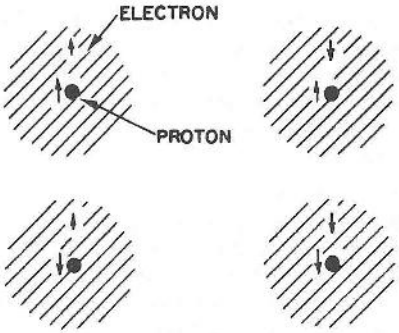


Fig. 12-1. Un ensemble d'états de base pour l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

comme indépendantes. » Eh oui! L'interaction pose le problème: quel est le *hamiltonien* du système, mais l'interaction n'est pas concernée s'il s'agit de la question: comment *décrire* le système? Ce que nous choisissons comme états de base, n'a rien à voir avec ce qui va se passer. Il est possible que l'atome ne puisse pas du tout rester dans l'un des états de base, même s'il y était au départ. Mais là n'est pas la question. Voici la question: comment changent avec le temps les amplitudes dans une base particulière (et fixe)? En choisissant les états de base, nous ne faisons que choisir les « vecteurs unités » pour notre description.

Puisque nous sommes sur ce sujet, considérons le problème général de la recherche d'un ensemble d'états de base, lorsqu'il y a plus d'une particule. Vous connaissez les états de base pour une particule unique. Un électron, par exemple, est entièrement décrit dans la vie réelle – pas dans nos cas simples, mais dans la vie réelle – en donnant les amplitudes pour qu'il soit dans chacun des états suivants:

$$|\text{électron spin « en haut » avec l'impulsion } \mathbf{p}\rangle$$

ou

$$|\text{électron spin « en bas » avec l'impulsion } \mathbf{p}\rangle.$$

Il y a en fait deux séries infinies d'états, un état pour chaque valeur de p. Autrement dit un état $|\psi\rangle$ de l'électron est complètement décrit si vous connaissez toutes les amplitudes

$$\langle +, \mathbf{p} | \psi\rangle \quad \text{et} \quad \langle -, \mathbf{p} | \psi\rangle,$$

où les $+$ et $-$ représentent les composantes du moment angulaire le long d'un certain axe – généralement l'axe z –, et où $\mathbf{p}$ est le vecteur impulsion. Il doit donc y avoir deux amplitudes pour chaque impulsion possible (une multiple infinité d'états de base). Il n'en faut pas plus pour décrire une particule unique.

Quand il y a plus d'une particule, les états de base peuvent s'écrire d'une manière similaire. Si l'on avait, par exemple, un électron et un proton dans une situation plus compliquée que celle que nous considérons ici, les états de base pourraient être du type suivant:

$|$un électron avec spin « en haut », se déplaçant avec l'impulsion $\mathbf{p}_1$ et
un proton avec spin « en bas » se déplaçant avec l'impulsion $\mathbf{p}_2\rangle$.

Et ainsi de suite pour les autres combinaisons de spin. S'il y a plus de deux particules – même principe. Vous voyez qu'il est vraiment très facile d'écrire les états de base *possibles*. Le seul problème est: quel est le hamiltonien?

Pour notre étude sur l'état d'énergie minimum de l'hydrogène, nous n'avons pas besoin de la série complète des états de base correspondant aux diverses impulsions. Du seul fait que nous disions «état d'énergie minimum» nous spécifions des états particuliers d'impulsion pour le proton et l'électron. Les points de détails de la configuration – les amplitudes pour tous les états de base d'impulsion – peuvent se calculer, mais c'est un tout autre problème. Nous ne nous occupons ici que des effets de spin, aussi nous pouvons nous contenter des quatre états de base de (12.1). Notre problème est maintenant: quel est le hamiltonien pour cet ensemble d'états?

12-2 Le hamiltonien pour l'état d'énergie le plus bas de l'hydrogène

Nous vous dirons dans un moment ce qu'il est. Tout d'abord il nous faudrait vous rappeler une chose: *tout* état peut toujours s'écrire comme une combinaison linéaire des états de base. Pour tout état nous pouvons écrire

$$|\psi\rangle = |++\rangle\langle++|\psi\rangle + |+-\rangle\langle+-|\psi\rangle + |-+\rangle\langle-+|\psi\rangle + |--\rangle\langle--|\psi\rangle. \qquad (12.2)$$

Souvenez-vous que les crochets complets sont simplement des nombres complexes et que l'on peut donc les écrire aussi sous la forme habituelle des C_i où $i = 1, 2, 3$, ou 4, et l'Eq. (12.2) s'écrit:

$$|\psi\rangle = |++\rangle C_1 + |+-\rangle C_2 + |-+\rangle C_3 + |--\rangle C_4. \qquad (12.3)$$

En donnant les quatre amplitudes C_i, nous décrivons complètement l'état de spin $|\psi\rangle$. Si ces quatre amplitudes changent avec le temps, et elles changeront, le taux de changement est donné par l'opérateur $\hat{H}$. Le problème est de trouver ce $\hat{H}$.

Il n'existe pas de règle générale pour écrire le hamiltonien d'un système atomique; la découverte de la formule exacte est tout autre chose que la recherche des états de base, c'est un art. Nous étions capables de vous donner une règle générale pour écrire un ensemble d'états de base pour tout problème concernant un proton et un électron; décrire par contre le hamiltonien général pour une telle association est trop difficile à ce niveau. Au lieu de cela, nous vous conduirons vers un hamiltonien par une certaine approche heuristique – et vous devrez le supposer correct car les résultats seront en accord avec l'observation expérimentale.

Vous vous souviendrez qu'au chapitre précédent, nous avons su décrire le hamiltonien d'une particule unique de spin un demi, en utilisant les matrices sigma – ou leurs équivalents exacts, les opérateurs sigma. Les propriétés de ces opérateurs sont réunies dans le tableau 12-1. Ces opérateurs – qui ne sont qu'une manière pratique et concise pour parler des éléments de matrice du type $\langle +|\sigma_z|+\rangle$ – ont été utiles pour décrire le comportement d'une particule *unique* de spin un demi. Nous nous demandons: pouvons-nous trouver un procédé analogue pour décrire un système avec deux spins? La réponse est oui, et très simplement, comme il suit. Nous inventons une chose que nous désignerons par «le sigma électron» et que nous représentons par le vecteur opérateur σ^e, et qui a σ_x^e, σ_y^e, σ_z^e, pour composantes x, y, et z. Nous décidons par *convention* que, si l'une de ces choses agit sur l'un quelconque de nos quatre états de base de l'atome d'hydrogène,

Tableau 12-1

$\sigma_z \mid +\rangle = + \mid +\rangle$
$\sigma_z \mid -\rangle = - \mid -\rangle$
$\sigma_x \mid +\rangle = + \mid -\rangle$
$\sigma_x \mid -\rangle = + \mid +\rangle$
$\sigma_y \mid +\rangle = + i \mid -\rangle$
$\sigma_y \mid -\rangle = -i \mid +\rangle$

son action ne concerne que le spin de l'*électron* et qu'elle est exactement ce qu'elle serait sur l'électron isolé. Exemple: que vaut $\sigma_y^e \mid - +\rangle$? Puisque σ_y agissant sur un électron spin «en bas» donne l'état correspondant avec spin «en haut» multiplié par $-i$,

$$\sigma_y^e \mid - +\rangle = -i \mid + +\rangle.$$

(Quand σ_y^e agit sur l'état combiné, il retourne le spin de l'électron, mais ne fait rien au proton, et il multiplie le résultat par $-i$.) L'action de σ_y^e sur les autres états donnerait

$$\sigma_y^e \mid + +\rangle = i \mid - +\rangle,$$
$$\sigma_y^e \mid + -\rangle = i \mid - -\rangle,$$
$$\sigma_y^e \mid - -\rangle = -i \mid + -\rangle.$$

Souvenez-vous simplement que les $\boldsymbol{\sigma}^e$ n'agissent que sur le *premier* symbole de spin – c'est-à-dire sur le spin de l'*électron*.

Nous définissons ensuite l'opérateur correspondant pour le spin du proton: «le sigma proton». Ses trois composantes σ_x^p, σ_y^p, σ_z^p agissent de la même manière que $\boldsymbol{\sigma}^e$, cette fois sur le spin du *proton* uniquement. Par exemple, si σ_x^p agit sur chacun de nos quatre états de base, nous obtenons—en utilisant encore le tableau 12-1—

$$\sigma_x^p \mid + +\rangle = \mid + -\rangle,$$
$$\sigma_x^p \mid + -\rangle = \mid + +\rangle,$$
$$\sigma_x^p \mid - +\rangle = \mid - -\rangle,$$
$$\sigma_x^p \mid - -\rangle = \mid - +\rangle.$$

Comme vous voyez, ce n'est pas très difficile.

Dans le cas le plus général, nous pourrions avoir des choses beaucoup plus compliquées. Par exemple nous pourrions avoir des produits de deux opérateurs tels que $\sigma_y^e \sigma_z^p$. Quand nous avons un produit de ce genre, nous faisons d'abord ce que nous dit de faire l'opérateur de droite et ensuite ce que nous dit l'autre*. Ainsi, nous aurions:

$$\sigma_x^e \sigma_z^p \mid + -\rangle = \sigma_x^e(\sigma_z^p \mid + -\rangle) = \sigma_x^e(- \mid + -\rangle) = -\sigma_x^e \mid + -\rangle = - \mid - -\rangle.$$

* Pour ces opérateurs *particuliers*, vous noterez que l'ordre des opérations se révèle être sans importance.

Notez que ces opérateurs n'ont aucune action sur les nombres purs – nous avons utilisé ce fait quand nous avons écrit $\sigma_x^e(-1) = (-1)\sigma_x^e$. Nous disons que les opérateurs « commutent » avec les nombres purs, ou aussi bien, qu'un nombre « peut passer d'un côté à l'autre » de l'opérateur. Vous pouvez vous entraîner en montrant que le produit $\sigma_x^e \sigma_y^e$ donne les résultats suivants pour les quatre états:

$$\sigma_x^e \sigma_z^p \,|\, + + \rangle = + \,|\, - + \rangle,$$
$$\sigma_x^e \sigma_z^p \,|\, + - \rangle = - \,|\, - - \rangle,$$
$$\sigma_x^e \sigma_z^p \,|\, - + \rangle = + \,|\, + + \rangle,$$
$$\sigma_x^e \sigma_z^p \,|\, - - \rangle = - \,|\, + - \rangle.$$

Si nous prenons tous ces opérateurs, en ne les faisant intervenir qu'une fois chacun, nous avons seize possibilités. Oui, *seize* – à condition d'inclure aussi « l'opérateur unité » I. Il y a d'abord les trois: σ_x^e, σ_y^e, σ_z^e. Puis les trois σ_x^p, σ_y^p, σ_z^p – cela fait six. Il y a en plus les neuf produits possibles de la forme $\sigma_x^e \sigma_y^p$, ce qui fait un total de 15. Il y a enfin l'opérateur unité qui laisse tout état inchangé. Seize en tout.

Pour un système à quatre états, la matrice du hamiltonien doit être une matrice quatre par quatre – elle aura seize coefficients. Il est facile de montrer que toute matrice quatre par quatre – et donc entre autres la matrice du hamiltonien – peut s'écrire comme une combinaison linéaire des seize matrices à deux spins correspondant à l'ensemble des opérateurs que nous venons de construire. Par conséquent, pour l'interaction qui ne concerne que les spins du proton et de l'électron, on peut s'attendre à ce que l'opérateur hamiltonien puisse s'écrire comme une combinaison linéaire de ces mêmes seize opérateurs. La seule question est: comment?

Eh bien, nous savons d'abord que l'interaction ne dépend pas de notre choix d'axes pour le système de coordonnées. S'il n'y a pas de perturbation extérieure – telle qu'un champ magnétique – qui pourrait déterminer une direction privilégiée dans l'espace, le hamiltonien ne dépend pas de notre choix des directions des axes x, y et z. Cela signifie que le hamiltonien ne peut pas avoir un terme tel que σ_x^e, tout seul. Ce serait ridicule; en effet, quelqu'un, ayant un système de coordonnées différent, obtiendrait des résultats différents.

Les seules possibilités sont, d'une part, un terme avec la matrice unité, disons une constante a (que multiplie I) et, d'autre part, une certaine combinaison des sigmas qui ne dépend pas des coordonnées – une combinaison invariante. La seule combinaison de deux vecteurs qui soit un invariant scalaire, est leur produit scalaire; pour nos sigmas, c'est

$$\boldsymbol{\sigma}^e \cdot \boldsymbol{\sigma}^p = \sigma_x^e \sigma_x^p + \sigma_y^e \sigma_y^p + \sigma_z^e \sigma_z^p. \tag{12.4}$$

Cet opérateur est invariant par rapport à toute rotation du système de coordonnées. La seule possibilité pour un hamiltonien qui a la symétrie d'espace adéquate, est donc une constante que multiplie la matrice unité, plus une constante que multiplie ce produit scalaire; d'où

$$\hat{H} = E_0 + A\, \boldsymbol{\sigma}^e \cdot \boldsymbol{\sigma}^p. \tag{12.5}$$

C'est notre hamiltonien. Il ne peut pas être autre chose, du fait de la symétrie d'espace du moins *pour autant qu'il n'y a pas de champ extérieur*. Le terme constant ne nous apprend pas grand-chose;

sa valeur ne dépend que du niveau à partir duquel on choisit de mesurer les énergies. On peut tout aussi bien prendre $E_0 = 0$. Le second terme nous dit tout ce que nous devons savoir pour trouver la séparation des niveaux de l'hydrogène.

Si vous le voulez, vous pouvez concevoir le hamiltonien de façon différente. S'il y a deux aimants voisins l'un de l'autre, et de moment magnétique μ_e et μ_p, l'énergie mutuelle dépendra de $\mu_e \cdot \mu_p$ – entre autres choses. D'autre part, nous avons trouvé, vous vous en souvenez, que l'objet classique que nous appelons μ_e apparaît en mécanique quantique en tant que $\mu_e \sigma_e$. De même, ce qui apparaît comme μ_p en physique classique, se retrouvera habituellement en tant que $\mu_p \sigma_p$ en mécanique quantique (où μ_p est le moment magnétique du proton, lequel est environ 1.000 fois plus faible que μ_e et de signe opposé). Ainsi, l'Eq. (12.5) dit que l'énergie d'interaction est semblable à celle de l'interaction entre deux aimants – pas tout à fait cependant, car l'interaction entre deux aimants dépend de la distance qui les sépare. Mais l'Eq. (12.5) pourrait être – et en fait elle l'est – une sorte d'interaction moyenne. L'électron va partout à l'intérieur de l'atome et notre hamiltonien ne donne que l'énergie moyenne d'interaction. Tout ce qu'il dit c'est que pour des dispositions prescrites de l'électron et du proton dans l'espace, il y a une énergie proportionnelle au cosinus de l'angle entre les deux moments magnétiques, pour parler de manière classique. Cette image classique peut vous aider à mieux comprendre, qualitativement, d'où provient l'Eq. (12.5), mais l'important c'est que ce soit la formule de mécanique quantique correcte.

L'ordre de grandeur de l'interaction classique entre deux aimants serait le produit des deux moments magnétiques, divisé par le cube de la distance qui les sépare. La distance entre l'électron et le proton dans l'atome d'hydrogène est, en gros, un demi rayon atomique, soit 0,5 angstrom. Il est donc possible de dire qu'en première approximation la constante A devrait être à peu près égale au produit des deux moments magnétiques μ_e et μ_p divisé par le cube de un demi angstrom. L'estimation ainsi obtenue est du juste acabit. Il se trouve que l'on peut calculer A de manière précise, une fois que l'on connaît la théorie quantique complète de l'atome d'hydrogène – ce qui n'est pas notre cas pour l'instant. De fait, il a été calculé avec une précision d'environ 30 pour un million. Ainsi contrairement à la constante de « flip-flop » A de la molécule d'ammoniac, dont on ne pouvait pas donner une bonne estimation théorique, notre constante A pour l'hydrogène *peut* se calculer à l'aide d'une théorie plus élaborée. Mais peu importe, pour notre propos, nous considérerons A comme un nombre que l'on pourrait déterminer par l'expérience, et analyser la physique de la situation.

Nous pouvons utiliser le hamiltonien de l'Eq. (12.5) en même temps que l'équation

$$i\hbar \dot{C}_i = \sum_j H_{ij} C_j \tag{12.6}$$

pour déterminer l'effet des interactions de spin sur les niveaux d'énergie. Pour cela, nous devons établir les seize éléments de matrice $H_{ij} = \langle i | H | j \rangle$ correspondant à chaque association des quatre états de base en (12.1).

Nous commençons par établir ce qu'est $\hat{H} | j \rangle$ pour chacun des quatre états de base. Par exemple,

$$\hat{H} | + + \rangle = A \sigma^e \cdot \sigma^p | + + \rangle = A \{ \sigma_x^e \sigma_x^p + \sigma_y^e \sigma_y^p + \sigma_z^e \sigma_z^p \} | + + \rangle. \tag{12.7}$$

En utilisant la méthode décrite un peu plus haut – c'est facile, si vous vous souvenez du tableau 12-1 – vous trouvez ce que fait chaque paire de σ agissant sur $|++\rangle$. La réponse est:

$$\begin{aligned}
\sigma_x^e\sigma_x^p\,|++\rangle &= +\,|--\rangle,\\
\sigma_y^e\sigma_y^p\,|++\rangle &= -\,|--\rangle,\\
\sigma_z^e\sigma_z^p\,|++\rangle &= +\,|++\rangle.
\end{aligned} \tag{12.8}$$

Ainsi (12.7) devient:

$$\hat{H}\,|++\rangle = A\{|--\rangle - |--\rangle + |++\rangle\} = A\,|++\rangle. \tag{12.9}$$

Comme nos quatre états de base sont tous orthogonaux, nous en déduisons immédiatement que

$$\begin{aligned}
\langle ++|H|++\rangle &= A\langle ++|++\rangle = A,\\
\langle +-|H|++\rangle &= A\langle +-|++\rangle = 0,\\
\langle -+|H|++\rangle &= A\langle -+|++\rangle = 0,\\
\langle --|H|++\rangle &= A\langle --|++\rangle = 0.
\end{aligned} \tag{12.10}$$

En se souvenant que $\langle j|H|i\rangle = \langle i|H|j\rangle^*$, nous pouvons déjà écrire l'équation différentielle pour les amplitudes C_1:

$$i\hbar\dot{C}_1 = H_{11}C_1 + H_{12}C_2 + H_{13}C_3 + H_{14}C_4$$

ou

$$i\hbar\dot{C}_1 = AC_1. \tag{12.11}$$

C'est tout! Nous ne gardons que le premier terme.

Quant aux autres équations du hamiltonien, il nous faut tourner la même manivelle pour les obtenir, en faisant agir $\hat{H}$ sur les autres états. Nous vous laissons le soin de vérifier, à titre d'entraînement, tous les produits de sigmas que nous avons écrits dans le tableau 12-2. En les utilisant, nous obtenons:

$$\begin{aligned}
\hat{H}\,|+-\rangle &= A\{2\,|-+\rangle - |+-\rangle\},\\
\hat{H}\,|-+\rangle &= A\{2\,|+-\rangle - |-+\rangle\},\\
\hat{H}\,|--\rangle &= A\,|--\rangle.
\end{aligned} \tag{12.12}$$

En multipliant ensuite chaque terme sur la gauche par tous les vecteurs d'état à tour de rôle, nous obtenons la matrice du hamiltonien suivante, H_{ij}:

$$H_{ij} = \begin{array}{c} \\ i\downarrow \end{array}\!\!\begin{array}{c} \xrightarrow{\;j\;} \\ \begin{pmatrix} A & 0 & 0 & 0\\ 0 & -A & 2A & 0\\ 0 & 2A & -A & 0\\ 0 & 0 & 0 & A \end{pmatrix} \end{array} \tag{12.13}$$

Tableau 12-2

Les opérateurs de spin pour l'atome d'hydrogène

$$\sigma_x^e\sigma_x^p\,|+\,+\rangle = +\,|-\,-\rangle$$
$$\sigma_x^e\sigma_x^p\,|+\,-\rangle = +\,|-\,+\rangle$$
$$\sigma_x^e\sigma_x^p\,|-\,+\rangle = +\,|+\,-\rangle$$
$$\sigma_x^e\sigma_x^p\,|-\,-\rangle = +\,|+\,+\rangle$$

$$\sigma_y^e\sigma_y^p\,|+\,+\rangle = -\,|-\,-\rangle$$
$$\sigma_y^e\sigma_y^p\,|+\,-\rangle = +\,|-\,+\rangle$$
$$\sigma_y^e\sigma_y^p\,|-\,+\rangle = +\,|+\,-\rangle$$
$$\sigma_y^e\sigma_y^p\,|-\,-\rangle = -\,|+\,+\rangle$$

$$\sigma_z^e\sigma_z^p\,|+\,+\rangle = +\,|+\,+\rangle$$
$$\sigma_z^e\sigma_z^p\,|+\,-\rangle = -\,|+\,-\rangle$$
$$\sigma_z^e\sigma_z^p\,|-\,+\rangle = -\,|-\,+\rangle$$
$$\sigma_z^e\sigma_z^p\,|-\,-\rangle = +\,|-\,-\rangle$$

Ceci signifie simplement, et rien d'autre, que les équations différentielles pour nos quatre amplitudes C_i sont:

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{C}_1 &= AC_1, \\ i\hbar\dot{C}_2 &= -AC_2 + 2AC_3, \\ i\hbar\dot{C}_3 &= 2AC_2 - AC_3, \\ i\hbar\dot{C}_4 &= AC_4. \end{aligned} \tag{12.14}$$

Avant de résoudre ces équations et bien que nous n'en ayons pas besoin pour notre travail, nous ne pouvons nous empêcher de vous parler d'un procédé astucieux inventé par Dirac, – ce qui vous donnera le sentiment d'en savoir beaucoup! D'après les équations (12.9) et (12.12), on a

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}^e\cdot\boldsymbol{\sigma}^p\,|+\,+\rangle &= |+\,+\rangle, \\ \boldsymbol{\sigma}^e\cdot\boldsymbol{\sigma}^p\,|+\,-\rangle &= 2\,|-\,+\rangle - |+\,-\rangle, \\ \boldsymbol{\sigma}^e\cdot\boldsymbol{\sigma}^p\,|-\,+\rangle &= 2\,|+\,-\rangle - |-\,+\rangle, \\ \boldsymbol{\sigma}^e\cdot\boldsymbol{\sigma}^p\,|-\,-\rangle &= |-\,-\rangle. \end{aligned} \tag{12.15}$$

Voyez, dit Dirac, si je récris la première et la dernière situation comme suit

$$\boldsymbol{\sigma}^e\cdot\boldsymbol{\sigma}^p\,|+\,+\rangle = 2\,|+\,+\rangle - |+\,+\rangle,$$
$$\boldsymbol{\sigma}^e\cdot\boldsymbol{\sigma}^p\,|-\,-\rangle = 2\,|-\,-\rangle - |-\,-\rangle;$$

alors les quatre équations deviennent très similaires. J'invente maintenant un nouvel opérateur que j'appellerais $P_{\text{spin exch}}$ et que je *définis* comme ayant les propriétés suivantes*:

$$P_{\text{spin exch}}\,|++\rangle = |++\rangle,$$
$$P_{\text{spin exch}}\,|+-\rangle = |-+\rangle,$$
$$P_{\text{spin exch}}\,|-+\rangle = |+-\rangle,$$
$$P_{\text{spin exch}}\,|--\rangle = |--\rangle.$$

Tout ce que fait cet opérateur consiste à échanger les orientations des spins des deux particules. Je peux ensuite écrire toutes les équations de (12.15) sous la forme d'une seule identité entre opérateurs:

$$\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{e}}\cdot\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{p}} = 2P_{\text{spin exch}} - 1. \tag{12.16}$$

C'est la formule de Dirac. Son « opérateur d'échange de spin » fournit un procédé pratique pour calculer $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{e}}\cdot\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{p}}$. (Vous voyez, vous pouvez tout faire maintenant. Les portes sont ouvertes.)

12-3 Les niveaux d'énergie

Nous sommes maintenant en mesure d'établir les niveaux d'énergie de l'état le plus bas de l'hydrogène en résolvant les équations du hamiltonien (12.14). Nous voulons trouver les énergies des états stationnaires. Autrement dit, nous voulons trouver ces états particuliers $|\psi\rangle$ pour lesquels les quatre amplitudes associées à $|\psi\rangle$, $C_i = \langle i|\psi\rangle$ varient de la même manière avec le temps – à savoir $e^{-i\omega t}$. L'état aura alors l'énergie $E = \hbar\omega$. Ce que nous voulons, c'est donc un ensemble d'amplitudes de la forme

$$C_i = a_i e^{(-i/\hbar)Et}, \tag{12.17}$$

où les quatre coefficients a_i sont indépendants du temps. Afin de voir si nous pouvons obtenir des amplitudes de ce type, nous substituons (12.17) dans l'Eq. (12.14) et nous regardons ce qui se passe. Chaque $i\hbar\, dC/dt$ dans l'Eq. (12.14) se transforme en EC, et – après suppression du facteur exponentiel commun – chaque C devient un a; nous obtenons:

$$\begin{aligned} Ea_1 &= Aa_1,\\ Ea_2 &= -Aa_2 + 2Aa_3,\\ Ea_3 &= 2Aa_2 - Aa_3,\\ Ea_4 &= Aa_4, \end{aligned} \tag{12.18}$$

que nous devons résoudre pour a_1, a_2, a_3 et a_4. Or voilà que la première équation est indépendante des autres – d'où une solution évidente. En effet, en prenant $E = A$,

$$a_1 = 1, \qquad a_2 = a_3 = a_4 = 0,$$

* Cet opérateur est maintenant appelé « opérateur d'échange de spin de Pauli ».

constitue une solution. (Il est vrai que tous les a_i pris égaux à zéro constitueraient aussi une solution, mais ce ne serait en aucune façon un état.) Désignons notre première solution comme l'état $|I\rangle$*:

$$|I\rangle = |1\rangle = |++\rangle. \tag{12.19}$$

Son énergie est

$$E_I = A.$$

Cette solution vous donne immédiatement la clef d'une autre solution concernant la dernière équation de (12.18):

$$a_1 = a_2 = a_3 = 0, \qquad a_4 = 1,$$
$$E = A.$$

Nous désignerons par $|II\rangle$ l'état correspondant:

$$|II\rangle = |4\rangle = |--\rangle, \tag{12.20}$$
$$E_{II} = A.$$

La suite est un peu plus difficile; les deux équations restantes en (12.18) se mélangent. Mais nous avons déjà traité ce cas. En les additionnant, nous obtenons

$$E(a_2 + a_3) = A(a_2 + a_3). \tag{12.21}$$

et en les soustrayant

$$E(a_2 - a_3) = -3A(a_2 - a_3). \tag{12.22}$$

En y regardant de près – et en nous souvenant de l'ammoniac – nous voyons qu'il y a deux solutions:

$$a_2 = a_3, \qquad E = A$$

et

$$a_2 = -a_3, \qquad E = -3A. \tag{12.23}$$

Ce sont des combinaisons de $|2\rangle$ et de $|3\rangle$. En désignant ces états par $|III\rangle$ et $|IV\rangle$, et en adjoignant un facteur $1/\sqrt{2}$ pour normaliser correctement ces états, nous avons

$$|III\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |3\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle),$$
$$E_{III} = A \tag{12.24}$$

et

$$|IV\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle - |3\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle),$$
$$E_{IV} = -3A. \tag{12.25}$$

Nous avons trouvé quatre états stationnaires et leurs énergies. Notez, au passage, que nos quatre états sont orthogonaux, et que l'on peut donc les utiliser si l'on veut comme états de base. Notre problème est complètement résolu.

---

* L'état est en fait $|I\rangle e^{-(i/\hbar)E_I t}$; mais suivant la pratique habituelle, nous identifierons les états par les vecteurs constants égaux aux vecteurs complets à $t = 0$.

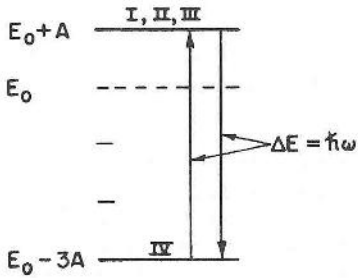


Fig. 12-2. Diagramme des niveaux d'énergie pour l'état minimum de l'hydrogène atomique.

Trois de ces états ont l'énergie A, et le dernier a l'énergie $-3A$. La moyenne est zéro – ainsi, en optant pour $E_0 = 0$ dans l'Eq. (12.5), nous avions choisi de mesurer toutes les énergies à partir de l'énergie moyenne. On peut dessiner le diagramme des niveaux d'énergie pour l'état fondamental de l'hydrogène comme dans la Fig. 12-2.

La différence d'énergie entre l'état IV et n'importe lequel des autres est $4A$. Un atome qui aurait trouvé le moyen d'aboutir dans l'état I pourrait descendre vers l'état IV et émettre de la lumière. Non pas une lumière optique, car l'énergie est minuscule – mais des quantum de radio-fréquences. De même, si nous irradions un gaz d'hydrogène par des ondes RF, nous aurons une absorption d'énergie, puisque les atomes dans l'état IV captent de l'énergie pour atteindre l'un des états supérieurs – mais seulement à la fréquence $\omega = 4A/\hbar$. Cette fréquence a été mesurée expérimentalement et le meilleur résultat, obtenu très récemment*, est

$$f = \omega/2\pi = (1{,}420{,}405{,}751.800 \pm 0.028) \text{ cycles par seconde} \qquad (12.26)$$

L'erreur est seulement de deux pour 100 milliards! Aucune quantité physique fondamentale n'est probablement mesurée mieux que cela – c'est l'une des mesures les plus remarquablement précises de la physique. Les théoriciens s'étaient montrés très satisfaits de pouvoir calculer l'énergie avec une précision de 3 pour 10^5, mais entre temps la mesure a atteint 2 pour 10^{11} – un million de fois plus précise que la théorie. Ainsi les expérimentateurs ont une grande avance sur les théoriciens. Sur la théorie de l'état minimum de l'atome d'hydrogène, vous en savez autant que quiconque. Vous aussi, vous pouvez simplement emprunter votre valeur de A à l'expérience – c'est ce que tout le monde doit faire en fin de compte.

Vous avez probablement entendu parler de la « ligne à 21 centimètres » de l'hydrogène. C'est la longueur d'onde de la ligne spectrale de 1.420 mégacycles entre les états hyper-fins. Un rayonnement de cette longueur d'onde est émis et absorbé par le gaz d'hydrogène atomique dans les galaxies. On peut ainsi observer, à l'aide de télescopes ajustés à la longueur d'onde de 21 cm (ou 1.420 mégacycles environ), les emplacements et les vitesses des concentrations du gaz d'hydrogène atomique. En mesurant l'intensité, on peut mesurer la quantité d'hydrogène. En mesurant le déplacement en fréquence dû à l'effet Doppler, on peut connaître le mouvement du gaz dans la galaxie. C'est l'un des grands programmes de la radio-astronomie. Ce dont nous parlons ici est donc très concret – ce n'est pas un problème artificiel.

---

* Crampton, Kleppner et Ramsey; *Physical Review Letters*, Vol. 11, page 338 (1963).

12-4 L'effet Zeeman

Bien que nous en ayons fini avec les niveaux d'énergie de l'état fondamental de l'hydrogène, nous aimerions en dire un peu plus sur ce système intéressant. Si nous voulons aller plus loin – par exemple si nous voulons calculer le taux d'absorption et d'émission des ondes de 21 cm – il nous faut savoir ce qui se passe quand l'atome est perturbé. Il faut nous y prendre de la même manière que pour la molécule d'ammoniac – après avoir trouvé les niveaux d'énergie, nous étions passés à l'étude de ce qui se produit lorsque la molécule est dans un champ électrique. Nous étions alors en mesure d'établir les effets d'un champ électrique dans le domaine hertzien. Pour l'atome d'hydrogène, le champ électrique n'a pas d'autre action sur les niveaux que de les déplacer tous d'une même quantité proportionnelle au carré du champ – ce qui n'est d'aucun intérêt car cela n'affecte pas les *différences* d'énergie. Cette fois, c'est le champ *magnétique* qui est important. L'étape suivante sera donc d'écrire le hamiltonien pour cette situation plus compliquée, où l'atome est installé dans un champ magnétique extérieur.

Quel est alors le hamiltonien? Nous vous donnerons directement la réponse, car nous ne pouvons pas vous donner de « preuve » autre que de dire que c'est ainsi que l'atome fonctionne.

Le hamiltonien est
$$\hat{H} = A(\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{e}} \cdot \boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{p}}) - \mu_{\mathrm{e}}\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{e}} \cdot \boldsymbol{B} - \mu_{\mathrm{p}}\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{p}} \cdot \boldsymbol{B}. \tag{12.27}$$

Il est fait de trois parties. Le premier terme $A\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{e}} \cdot \boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{p}}$ représente l'interaction magnétique entre l'électron et le proton – ce même terme serait là s'il n'y avait pas de champ magnétique. C'est le terme que nous avions déjà ; et l'influence du champ magnétique sur la constante A est négligeable. L'effet du champ magnétique extérieur apparaît dans les deux derniers termes. Le second terme $-\mu_{\mathrm{e}}\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{e}} \cdot \mathbf{B}$, est l'énergie que l'électron aurait dans le champ magnétique s'il y était seul*. De même, le dernier terme $-\mu_{\mathrm{p}}\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{p}} \cdot \mathbf{B}$, serait l'énergie d'un proton seul. En théorie classique, l'énergie des deux réunis serait la somme des énergies et il en est de même en mécanique quantique. Dans un champ magnétique, l'énergie d'interaction due au champ magnétique est simplement la somme de l'énergie d'interaction de l'électron avec le champ extérieur et de l'énergie correspondante pour le proton – l'une et l'autre exprimées en termes des opérateurs sigma. En mécanique quantique, ces termes ne sont pas réellement les énergies, mais il est pratique d'avoir à l'esprit les formules classiques pour l'énergie : c'est un moyen de se rappeler comment s'écrit le hamiltonien. De toute façon, le hamiltonien correct, c'est l'Eq. (12.27).

Il nous faut maintenant tout reprendre au début et résoudre à nouveau tout le problème. Cependant une grande partie du travail est déjà fait – il nous suffit d'ajouter les effets des nouveaux termes. Prenons un champ magnétique constant $\mathbf{B}$ dans la direction z. Il nous faut alors ajouter à notre opérateur hamiltonien $\hat{H}$ les deux nouveaux morceaux – que nous appellerons $\hat{H}'$:
$$\hat{H}' = -(\mu_{\mathrm{e}}\sigma_z^{\mathrm{e}} + \mu_{\mathrm{p}}\sigma_z^{\mathrm{p}})B.$$

* Souvenez-vous que de manière classique $U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$; ainsi l'énergie est la plus faible lorsque le moment est le long du champ. Dans le cas de particules positives, le moment magnétique est parallèle au spin et dans le cas de particules négatives, il est opposé. Dans l'Eq. (12.17) μ_{p} est donc un nombre *positif* mais μ_{e} est *négatif*.

En utilisant le tableau 12-1, nous obtenons immédiatement que

$$\begin{aligned}
\hat{H}' \,|\, + +\rangle &= -(\mu_e + \mu_p)B \,|\, + +\rangle, \\
\hat{H}' \,|\, + -\rangle &= -(\mu_e - \mu_p)B \,|\, + -\rangle, \\
\hat{H}' \,|\, - +\rangle &= -(-\mu_e + \mu_p)B \,|\, - +\rangle, \\
\hat{H}' \,|\, - -\rangle &= (\mu_e + \mu_p)B \,|\, - -\rangle.
\end{aligned} \tag{12.28}$$

Comme c'est pratique! Le $\hat{H}'$ opérant sur chaque état donne ce même état multiplié par un nombre. La matrice $\langle i \,|\, H' \,|\, j\rangle$ n'a donc que des éléments *diagonaux* – nous pouvons tout simplement ajouter les coefficients en (12.28) aux termes diagonaux correspondants en (12.13), et les équations hamiltoniennes (12.14) deviennent

$$\begin{aligned}
i\hbar dC_1/dt &= \{A - (\mu_e + \mu_p)B\}\, C_1, \\
i\hbar dC_2/dt &= -\{A + (\mu_e - \mu_p)B\}\, C_2 + 2AC_3, \\
i\hbar dC_3/dt &= 2AC_2 - \{A - (\mu_e - \mu_p)B\}\, C_3, \\
i\hbar dC_4/dt &= \{A + (\mu_e + \mu_p)B\}\, C_4.
\end{aligned} \tag{12.29}$$

La forme des équations n'est pas différente – seuls les coefficients le sont. Pour autant que B ne varie pas avec le temps, nous pouvons continuer comme précédemment. En substituant $C_i = a_i e^{-(i/\hbar)Et}$, nous obtenons – comme expression modifiée de (12.18) –

$$\begin{aligned}
Ea_1 &= A\,\{-(\mu_e + \mu_p)B\}\, a_1, \\
Ea_2 &= -\{A + (\mu_e - \mu_p)B\}\, a_2 + 2Aa_3, \\
Ea_3 &= 2Aa_2 - \{A - (\mu_e - \mu_p)B\}\, a_3, \\
Ea_4 &= \{A + (\mu_e + \mu_p)B\}\, a_4.
\end{aligned} \tag{12.30}$$

Heureusement la première et la dernière équation sont restées indépendantes des autres; la même technique peut donc encore s'appliquer.

Une solution est l'état $|I\rangle$ pour lequel $a_1 = 1$, $a_2 = a_3 = a_4 = 0$, ce qui s'écrit aussi

$$|I\rangle = |1\rangle = |+ +\rangle,$$

avec

$$E_I = A - (\mu_e + \mu_p)B. \tag{12.31}$$

Une autre solution est

$$|II\rangle = |4\rangle = |- -\rangle,$$

avec

$$E_{II} = A + (\mu_e + \mu_p)B. \tag{12.32}$$

Il y a un peu plus de travail pour les deux équations restantes, car les coefficients de a_2 et de a_3 ne sont plus égaux. Mais nous avions deux relations tout à fait similaires pour la molécule d'ammoniac. En nous reportant à l'Eq. (9.20) nous pouvons faire l'analogie

suivante (en notant que les labels 1 et 2 qui s'y trouvaient correspondent à 2 et 3 ici):

$$\begin{aligned} H_{11} &\to -A - (\mu_e - \mu_p)B, \quad H_{12} \to 2A, \\ H_{21} &\to 2A, \quad H_{22} \to -A + (\mu_e - \mu_p)B. \end{aligned} \tag{12.33}$$

Les énergies sont alors données par (9.25), qui s'écrivait

$$E = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(H_{11} - H_{22})^2}{4} + H_{12}H_{21}}\,. \tag{12.34}$$

En y substituant les quantités en (12.33), la formule d'énergie devient

$$E = -A \pm \sqrt{(\mu_e - \mu_p)^2 B^2 + 4A^2}.$$

Au chapitre 9 nous désignions ces énergies par E_I et E_{II}, mais ici nous les appelons E_{III} et E_{IV},

$$\begin{aligned} E_{III} &= A\{-1 + 2\sqrt{1 + (\mu_e - \mu_p)^2 B^2/4A^2}\}, \\ E_{IV} &= -A\{1 + 2\sqrt{1 + (\mu_e - \mu_p)^2 B^2/4A^2}\}. \end{aligned} \tag{12.35}$$

Nous avons donc trouvé les énergies des quatre états stationnaires de l'atome d'hydrogène dans un champ magnétique constant. Vérifions nos résultats en faisant tendre B vers zéro, et en regardant si nous obtenons les mêmes énergies qu'au paragraphe précédent. Vous voyez ce que nous faisons. Pour $B = 0$, les énergies E_I, E_{II} et E_{III} tendent vers $+A$ et E_{IV} tend vers $-3A$. Même notre nomenclature des états est restée la même. Cependant quand nous établissons le champ magnétique, toutes les énergies changent de façon différente. Voyons ce qu'elles font.

Nous devons d'abord nous rappeler que pour l'électron μ_e est négatif et environ 1.000 fois plus grand que μ_p – lequel est positif. Ainsi $\mu_e + \mu_p$ et $\mu_e - \mu_p$ sont l'un et l'autre des nombres négatifs et à peu près égaux. Désignons-les par $-\mu$ et $-\mu'$:

$$\mu = -(\mu_e + \mu_p), \qquad \mu' = -(\mu_e - \mu_p). \tag{12.36}$$

(μ et μ' sont l'un et l'autre des nombres positifs et presque égaux à μ_e en valeur absolue – ce dernier est environ un magnéton de Bohr). Nos quatre énergies sont alors

$$\begin{aligned} E_I &= A + \mu B, \\ E_{II} &= A - \mu B, \\ E_{III} &= A\{-1 + 2\sqrt{1 + \mu'^2 B^2/4A^2}\}, \\ E_{IV} &= -A\{1 + 2\sqrt{1 + \mu'^2 B^2/4A^2}\}. \end{aligned} \tag{12.37}$$

L'énergie E_I commence à A et croît linéairement avec B – suivant une pente μ. L'énergie E_{II} commence aussi à A, mais *décroît* linéairement lorsque B croît – la pente est $-\mu$. Les variations de ces deux niveaux en fonction de B sont montrées dans la Fig. 12-3. Les énergies E_{III} et E_{IV} y figurent aussi. Leurs variations en fonction de B sont différentes. Lorsque B est petit, elles en dépendent quadratiquement; elles commencent donc avec des pentes horizontales.

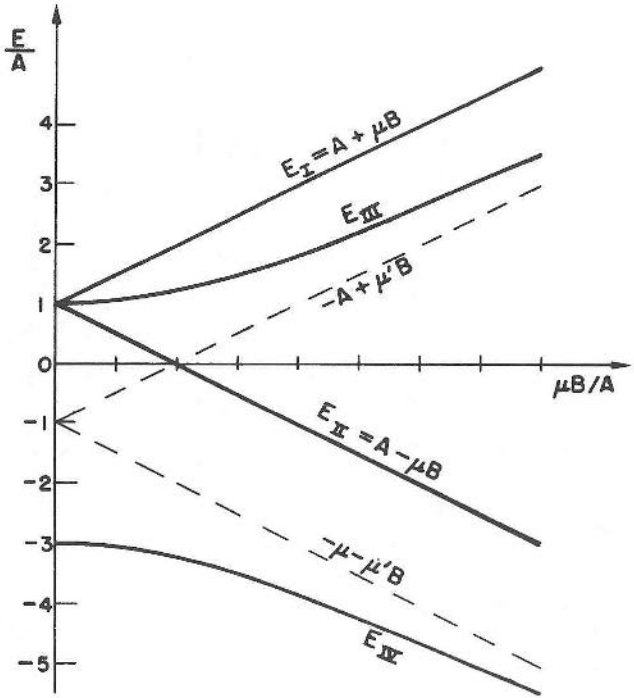


Fig. 12-3. Les niveaux d'énergie de l'état fondamental de l'hydrogène dans un champ magnétique **B**.

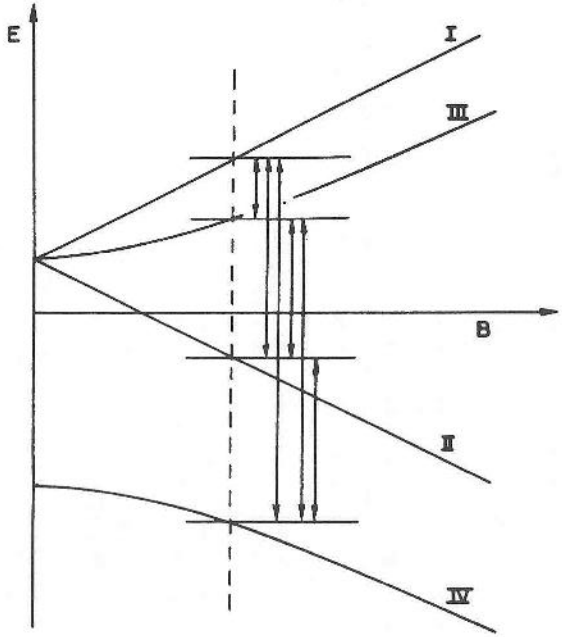


Fig. 12-4. Transitions entre les différents niveaux de l'état fondamental de l'hydrogène dans un certain champ magnétique **B**.

Elles commencent ensuite à s'incurver et lorsque B est *grand* elles tendent vers des lignes droites de pentes $\pm\mu'$, pentes à peu près identiques à celles de E_I et E_{II}.

Le déplacement des niveaux d'énergie d'un atome causé par un champ magnétique est appelé *effet Zeeman*. Ainsi nous disons que les courbes de la Fig. 12-3 montrent le clivage par effet Zeeman de l'état fondamental de l'hydrogène. Quand il n'y a pas de champ magnétique, nous n'avons qu'une ligne spectrale provenant de la structure hyper-fine de l'hydrogène. Les transitions entre l'état IV et l'un quelconque des autres états s'accompagnent de l'émission ou de l'absorption d'un photon, dont la fréquence de 1.420 mégacycles correspond à la différence d'énergie $4A$ que multiplie $1/h$. Par contre, lorsque l'atome est dans un champ magnétique **B**, il y a beaucoup plus de lignes. Il peut y avoir des transitions entre deux quelconques des quatre états. Si nous avons des atomes dans chacun de ces quatre états, l'énergie peut être absorbée – ou émise – dans l'une quelconque des six transitions indiquées par les flèches verticales sur la Fig. 12-4. On peut observer de nombreuses transitions de ce type par la technique du faisceau moléculaire de Rabi, que nous avons décrite au volume II, paragraphe 35-3, (voir l'appendice).

Qu'est-ce qui provoque les transitions? Les transitions auront lieu si vous appliquez un faible champ magnétique de perturbation, qui varie avec le temps (en plus de l'intense champ constant B). C'est exactement comme ce que nous avons vu concernant l'effet d'un champ électrique variable sur une molécule d'ammoniac. Seulement ici c'est le champ magnétique qui, s'associant avec les moments magnétiques, réalise la chose. La théorie suit le même type de chemin que celui que nous avons dégagé pour l'ammoniac. Si vous prenez un champ magnétique de perturbation qui tourne dans le plan xy, l'analyse sera plus simple – cependant, tout champ oscillant horizontal fera l'affaire. Quand vous introduisez ce champ de perturbation comme un terme additionnel dans le hamiltonien, vous obtenez des solutions pour lesquelles les amplitudes varient avec le temps – comme pour la molécule d'ammoniac. Vous pouvez ainsi calculer facilement et avec précision, la probabilité d'une transition d'un état à un autre. Et vous vous apercevez que tout cela est en accord avec l'expérience.

12-5 Les états en présence d'un champ magnétique

Nous aimerions maintenant discuter de la forme des courbes de la Fig. 12-3. En premier lieu, les énergies pour les champs élevés sont faciles à comprendre et assez intéressantes. Pour B suffisamment grand (à savoir pour $\mu B/A \gg 1$) nous pouvons négliger le 1 dans les formules de (12.37). Les quatre énergies deviennent

$$\begin{aligned} E_I &= A + \mu B, & E_{II} &= A - \mu B, \\ E_{III} &= -A + \mu' B, & E_{IV} &= -A - \mu' B. \end{aligned} \tag{12.38}$$

Ce sont les équations pour les quatre lignes droites de la Fig. 12-3. Nous pouvons comprendre physiquement ces énergies de la manière suivante. La nature des états stationnaires dans un champ *nul* est complètement déterminée par l'interaction des deux moments magnétiques. Les mélanges des états de base $|+-\rangle$ et $|-+\rangle$ dans les états stationnaires $|III\rangle$ et $|IV\rangle$ sont dus à cette interaction. Dans des champs *extérieurs élevés* par contre, l'électron ne sera pratiquement pas influencé par le champ du proton – et réciproquement; chacun agira comme s'il était seul dans le champ extérieur. Alors – comme nous l'avons vu souvent – le spin de l'électron sera, ou bien parallèle, ou bien de direction opposée à la direction du champ magnétique extérieur.

Supposez que le spin de l'électron soit «en haut» – c'est-à-dire le long du champ; son énergie sera $-\mu_e B$. Le proton peut encore avoir l'une ou l'autre orientation. Si le spin du proton est aussi «en haut», son énergie est $-\mu_p B$. La somme des deux est $-(\mu_e+\mu_p)B=\mu B$. C'est exactement ce que nous avons trouvé pour E – ce qui est bien, puisque nous sommes en train de décrire l'état $|++\rangle=|I\rangle$. Il y a encore le petit terme additionnel A (ici $\mu B\rangle\rangle A$), qui représente l'énergie d'interaction du proton et de l'électron, quand leurs spins sont parallèles. (Nous avons pris au départ A positif parce que la théorie dont nous parlions disait qu'il devait l'être et, expérimentalement, il l'est en effet.) D'autre part, le proton peut avoir son spin «en bas». Son énergie dans le champ extérieur passe alors à $-\mu_p B$, ainsi l'électron et le proton ensemble ont l'énergie $-(\mu_e-\mu_p)B=\mu' B$. Et l'énergie d'interaction devient $-A$. La somme correspond juste à l'énergie E_{III} de (12.38). Ainsi l'état $|III\rangle$ doit, pour des champs élevés, devenir l'état $|+-\rangle$.

Supposez maintenant que le spin de l'électron soit «en bas». Son énergie dans le champ extérieur est $\mu_e B$. Si le proton a aussi «spin en bas», les deux ensemble ont l'énergie $(\mu_e+\mu_p)B=\mu B$, *plus* l'énergie d'interaction A – puisque leurs spins sont parallèles. Cela fait juste l'énergie E_{II} de (12.38) et correspond à l'état $|--\rangle=|II\rangle$ – ce qui tombe bien. Enfin, si l'électron a «spin en bas» et le proton «spin en haut», nous obtenons l'énergie $(\mu_e-\mu_p)B-A$ (*moins* A pour l'interaction, puisque les spins sont opposés) ce qui est juste E_{IV}. Et l'état correspond à $|-+\rangle$.

«Mais, attendez un instant» objecterez-vous probablement, «les états $|III\rangle$ et $|IV\rangle$ *ne sont pas* les états $|+-\rangle$ et $|-+\rangle$; ce sont des *mélanges* des deux». Eh bien ce n'est que partiellement vrai. Ce sont en effet des mélanges pour $B=0$, mais nous n'avons pas encore établi ce qu'ils sont pour B élevé. Quand nous avons utilisé les analogies de (12.33) avec nos formules du chapitre 9 pour obtenir les énergies des états stationnaires, nous aurions pu prendre aussi les amplitudes qui vont avec. Elles sont issues de l'Eq. (9.23) qui s'écrit

$$\frac{a_2}{a_3}=\frac{E-H_{22}}{H_{11}}.$$

Le rapport a_2/a_3 n'est bien sûr rien d'autre que C_2/C_3. En y insérant les quantités analogues extraites de (12.33), nous obtenons

$$\frac{C_2}{C_3}=\frac{E+A-(\mu_e-\mu_p)B}{2A}$$

ou

$$\frac{C_2}{C_3}=\frac{E+A+\mu' B}{2A}, \tag{12.39}$$

où E représente l'énergie appropriée – soit E_{III}, soit E_{IV}. Ainsi, pour l'état $|III\rangle$ nous avons

$$\left(\frac{C_2}{C_3}\right)_{III}\approx\frac{\mu' B}{A}. \tag{12.40}$$

Donc, lorsque B est grand, l'état $|III\rangle$ est tel que $C_2\rangle\rangle C_3$; l'état devient presque complètement l'état $|2\rangle=|+-\rangle$. De même, si nous portons E_{IV} dans (12.39), nous obtenons $(C_2/C_3)_{IV}\langle\langle 1$; pour des champs élevés, l'état $|IV\rangle$ devient précisément l'état $|3\rangle=|-+\rangle$. Vous voyez que

les coefficients des combinaisons linéaires de nos états de base, qui définissent les états stationnaires dépendent de B. L'état que nous appelons $|III\rangle$ est un mélange à 50% de $|+-\rangle$ et de $|-+\rangle$ pour des champs très faibles, mais passe complètement à $|+-\rangle$ pour des champs élevés. De même l'état $|IV\rangle$ qui pour des champs faibles est aussi un mélange à 50% (avec des signes opposés) de $|+-\rangle$ et de $|-+\rangle$ passe à l'état $|-+\rangle$ quand les spins sont découplés par un champ extérieur fort.

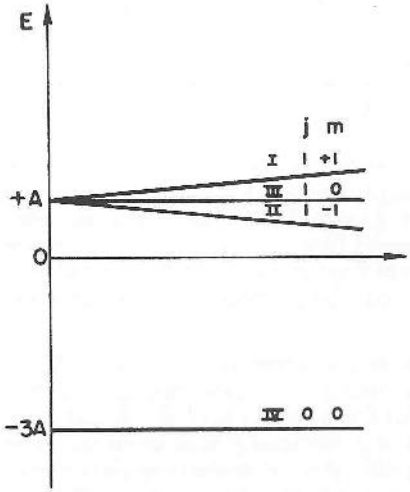


Fig. 12-5. Les états de l'atome d'hydrogène pour de faibles champs magnétiques.

Nous voudrions aussi attirer particulièrement votre attention sur ce qui se passe aux valeurs *très faibles* du champ magnétique. Il y a une énergie – à $-3A$ – *qui ne change pas* quand vous faites apparaître un faible champ magnétique. Et il y a une autre énergie – à $+A$ – qui se clive en trois niveaux d'énergie différents, quand vous faites apparaître un faible champ magnétique. Pour des champs faibles les énergies varient avec B comme indiqué sur la Fig. 12-5. Supposez que nous ayons sélectionné d'une manière ou d'une autre un ensemble d'atomes d'hydrogènes ayant tous l'énergie $-3A$. Si nous les envoyions dans un dispositif de Stern et Gerlach – avec des champs qui ne soient pas trop élevés – nous observerions tout simplement qu'ils traversent sans être déviés. (Leur énergie ne dépendant pas de B, il n'y a pas – selon le principe du travail virtuel – de force qui s'exerce sur eux dans un gradient de champ magnétique.) Supposez d'autre part que nous ayons sélectionné un ensemble d'atomes d'énergie $+A$, et que nous les envoyions dans un appareil de Stern et Gerlach, disons un appareil S. (Cette fois encore, les champs ne doivent pas être trop élevés, pour éviter de rompre l'intérieur de l'atome; par là nous voulons dire un champ suffisamment faible pour que les énergies varient linéairement avec B.) Nous trouverions alors *trois faisceaux*. Les états $|I\rangle$ et $|II\rangle$ subissent des forces opposées – leurs énergies varient linéairement avec B, suivant les pentes $\pm\mu$ donc les *forces* sont égales à celles qui s'exercent sur des dipôles de moment $\mu_z = \pm\mu$; mais l'état III par contre traverse directement. Ainsi nous en sommes revenus au chapitre 5. *Un atome d'hydrogène d'énergie $+A$ est une particule de spin un.* Cet état d'énergie est une « particule » pour laquelle $j = 1$ et il peut se décrire – par rapport à un système d'axes dans l'espace – en termes des états de base $|+S\rangle$, $|0S\rangle$ et $|-S\rangle$ que nous avons utilisés au chapitre

5. D'autre part, quand un atome d'hydrogène a l'énergie $-3A$, c'est une particule de spin zéro. (Ce que nous disons n'est strictement vrai, souvenez-vous-en, que pour des champs magnétiques infinitésimaux.) Nous pouvons donc grouper de cette manière les états de l'hydrogène dans un champ magnétique nul:

$$\left.\begin{aligned} |I\rangle &= |+\,+\rangle \\ |III\rangle &= \frac{|+\,-\rangle + |-\,+\rangle}{\sqrt{2}} \\ |II\rangle &= |-\,-\rangle \end{aligned}\right\} \text{spin } 1 \left\{\begin{aligned} &|+S\rangle \\ &|0\,S\rangle \\ &|-S\rangle \end{aligned}\right. \tag{12.41}$$

$$|IV\rangle = \frac{|+\,-\rangle - |-\,+\rangle}{\sqrt{2}} \quad \text{spin } 0. \tag{12.42}$$

Nous avons dit au chapitre 35 du volume II (appendice) que, pour toute particule, la composante de son moment cinétique le long de n'importe quel axe, ne peut avoir que certaines valeurs toujours distantes de $\hbar$. La composante z du moment cinétique, J_z, peut valoir $j\hbar$, $(j-1)\hbar$, $(j-2)\hbar$, ..., $(-j)\hbar$, où j est le spin de la particule (lequel peut ou bien être un entier ou bien un demi-entier). Nous avions à l'époque omis de dire que l'on écrit habituellement

$$J_z = m\hbar, \tag{12.43}$$

où m représente l'un des nombres $j, j-1, j-2, \ldots, -j$. Vous rencontrerez donc dans les livres des gens qui désignent les quatre états de base de l'hydrogène par ce qu'on appelle les *nombres quantiques j et m* [souvent appelés « nombre quantique de moment cinétique total » (j), et « nombre quantique magnétique » (m)]. Ainsi, au lieu de symboles d'états $|I\rangle$, $|II\rangle$ etc., ils écriront un état sous la forme $|j, m\rangle$. De même, ils écriraient notre petit tableau des états pour un champ nul, en (12.41) et (12.42), sous la forme donnée dans le tableau 12-3. Il n'y a pas là de physique nouvelle, c'est tout simplement une question de notation.

Tableau 12-3

Les états de l'atome d'hydrogène pour un champ nul

État $\lvert j, m\rangle$	j	m	Notre notation
$\lvert 1, +1\rangle$	1	+1	$\lvert I\rangle = \lvert +S\rangle$
$\lvert 1, 0\rangle$	1	0	$\lvert III\rangle = \lvert 0\,S\rangle$
$\lvert 1, -1\rangle$	1	−1	$\lvert II\rangle = \lvert -S\rangle$
$\lvert 0, 0\rangle$	0	0	$\lvert IV\rangle$

12-6 La matrice de projection pour un spin un*

Nous aimerions maintenant mettre à profit nos connaissances sur l'atome d'hydrogène pour établir un point particulier. Nous avons vu au chapitre 5 qu'une particule de *spin un* située dans l'un des états de base (+, 0 ou −) par rapport à un appareil de Stern et Gerlach

* Ceux qui ont préféré sauter le chapitre 6 devraient aussi sauter ce paragraphe.

d'orientation donnée – disons un appareil S – a une certaine amplitude pour être dans chacun des trois mêmes états par rapport à un appareil T d'orientation différente dans l'espace. Il y a neuf amplitudes de ce type, $\langle jT | iS \rangle$, qui constituent la matrice de projection. Au paragraphe 5-7 nous avions donné, sans preuve, les termes de cette matrice pour diverses orientations de T par rapport à S. Nous allons vous montrer ici une manière de les établir.

Dans l'atome d'hydrogène, nous avons trouvé un système de spin un constitué de deux particules de spin un demi. Nous avons déjà vu, au chapitre 6, comment transformer les amplitudes de spin un demi. Nous pouvons utiliser cette information pour calculer la transformation dans le cas du spin un. Voilà comment on procède: vous avez un système – un atome d'hydrogène d'énergie $+A$ – dont le spin est un. Supposez que nous l'envoyions au travers d'un filtre de Stern et Gerlach, S, de sorte que nous sachions qu'il se trouve dans l'un des états de base par rapport à S, disons $|+S\rangle$. Quelle est l'amplitude pour qu'il se trouve être dans l'un des états de base, disons $|+T\rangle$, par rapport à l'appareil T? Si nous appelons système x, y, z, le système de coordonnées liées à l'appareil S, l'état $|+S\rangle$ est alors celui que nous appelons habituellement l'état $|++\rangle$. Mais supposez qu'un autre gars ait pris son axe z le long de l'axe de T. Il rapportera ses états à un référentiel que nous pouvons désigner par x', y', z'. Ses états «spin en haut» et «spin en bas» pour l'électron et le proton seront différents des nôtres. *Son* état «plus-plus» – que nous pouvons écrire $|+'+'\rangle$, en nous référant au système «prime» – est l'état $|+T\rangle$ de la particule de spin un. Ce que nous recherchons, c'est $\langle +T | +S \rangle$; mais ce n'est rien d'autre qu'une manière différente d'écrire l'amplitude $\langle +'+' | ++ \rangle$.

Nous pouvons trouver l'amplitude $\langle +'+' | ++ \rangle$ de la manière suivante. Dans *notre* référentiel, *l'électron* dans l'état $|++\rangle$ a son spin «en haut». Cela veut dire qu'il a une certaine amplitude $\langle +' | + \rangle_e$ pour avoir «spin en haut» dans le référentiel de l'autre gars, et une certaine amplitude $\langle -' | + \rangle_e$ pour avoir «spin en bas» dans ce référentiel. De même, le proton qui dans l'état $|++\rangle$ a son spin «en haut» pour notre référentiel, a les amplitudes $\langle +' | + \rangle_p$ et $\langle -' | + \rangle_p$ pour avoir son spin «en haut» et «en bas», respectivement, pour le référentiel «prime». Ayant affaire à deux particules distinctes, l'amplitude pour que l'*une* et *l'autre particules* soient *simultanément* «en haut» dans son propre référentiel, est le produit des deux amplitudes.

$$\langle +'+' | ++ \rangle = \langle +' | + \rangle_e \langle +' | + \rangle_p. \tag{12.44}$$

Nous avons mis les indices e et p aux amplitudes $\langle +' | + \rangle$ pour bien préciser ce que nous faisons. Mais l'une et l'autre sont simplement les amplitudes de transformation pour une particule de spin un demi, ce sont donc des nombres réels identiques. En fait, ce sont exactement les amplitudes que nous avons appelées $\langle +T | +S \rangle$ au chapitre 6, et dont nous avons fait la liste dans les tableaux à la fin de ce chapitre.

Cependant, nous allons avoir des ennuis avec la notation. Il nous faut pouvoir distinguer l'amplitude $\langle +T | +S \rangle$ pour une particule de *spin un demi* de ce que nous avons aussi désigné par $\langle +T | +S \rangle$ pour une particule de *spin un* – elles sont en effet complètement différentes! Nous espérons ne pas introduire trop de confusion mais, du moins *pour le moment*, il nous faudra utiliser d'autres symboles pour les amplitudes de spin un demi. Pour vous aider à vous y retrouver, nous rassemblons les nouvelles notations dans le tableau 12-4. Nous continuerons d'utiliser les notations $|+S\rangle$, $|0S\rangle$ et $|-S\rangle$ pour les états d'une particule de spin un.

Tableau 12-4

Les amplitudes de spin un demi

Ce chapitre	Chapitre 6
$a = \langle +' \mid + \rangle$	$\langle +T \mid +S \rangle$
$b = \langle -' \mid + \rangle$	$\langle -T \mid +S \rangle$
$c = \langle +' \mid - \rangle$	$\langle +T \mid -S \rangle$
$d = \langle -' \mid - \rangle$	$\langle -T \mid -S \rangle$

Dans notre nouvelle notation, l'Eq. (12.44) devient simplement

$$\langle +' +' \mid + + \rangle = a^2,$$

et c'est précisément l'amplitude de spin *un* $\langle +T \mid +S \rangle$. Supposons pour l'instant que le référentiel de l'autre gars – c'est-à-dire le T, ou l'appareil « prime » – soit simplement tourné d'un angle ϕ par rapport à *notre* axe z; on a alors d'après le tableau 6-2,

$$a = \langle +' \mid + \rangle = e^{i\phi/2}.$$

Et de (12.44) nous déduisons donc l'amplitude de spin un

$$\langle +T \mid +S \rangle = \langle +' +' \mid + + \rangle = (e^{i\phi/2})^2 = e^{i\phi}. \tag{12.45}$$

Vous voyez comment cela se passe.

Nous allons maintenant traiter du cas général pour tous les états. Si le proton et l'électron ont l'un et l'autre spin « en haut » dans *notre* référentiel – le référentiel S – les amplitudes pour que l'ensemble proton-électron soit dans *l'un quelconque des quatre* états possibles du référentiel de l'autre gars – le référentiel T – sont

$$\begin{aligned}
\langle +' +' \mid + + \rangle &= \langle +' \mid + \rangle_e \langle +' \mid + \rangle_p = a^2, \\
\langle +' -' \mid + + \rangle &= \langle +' \mid + \rangle_e \langle -' \mid + \rangle_p = ab, \\
\langle -' +' \mid + + \rangle &= \langle -' \mid + \rangle_e \langle +' \mid + \rangle_p = ba, \\
\langle -' -' \mid + + \rangle &= \langle -' \mid + \rangle_e \langle -' \mid + \rangle_p = b^2.
\end{aligned} \tag{12.46}$$

Nous pouvons alors écrire l'état $\mid + + \rangle$ comme la combinaison linéaire suivante:

$$\mid + + \rangle = a^2 \mid +' +' \rangle + ab\{\mid +' -' \rangle + \mid -' +' \rangle\} + b^2 \mid -' -' \rangle. \tag{12.47}$$

Nous notons que $\mid +' +' \rangle$ est l'état $\mid +T \rangle$, que $\{\mid +' -' \rangle + \mid -' +' \rangle\}$ est tout simplement l'état $\mid 0T \rangle$ multiplié par $\sqrt{2}$ – voir (12.41) – et enfin que $\mid -' -' \rangle = \mid -T \rangle$. En d'autres termes, l'Eq. (12.47) peut se mettre sous la forme

$$\mid +S \rangle = a^2 \mid +T \rangle + \sqrt{2}\, ab \mid 0\, T \rangle + b^2 \mid -T \rangle. \tag{12.48}$$

De manière similaire, vous pouvez aisément montrer que

$$\mid -S \rangle = c^2 \mid +T \rangle + \sqrt{2}\, cd \mid 0\, T \rangle + d^2 \mid -T \rangle. \tag{12.49}$$

Pour $|0S\rangle$ c'est un peu plus compliqué, car

$$|0\,S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|+-\rangle + |-+\rangle\}.$$

Mais nous pouvons exprimer chacun des états $|+-\rangle$ et $|-+\rangle$ en termes des états « primes » et en prendre la somme. Ceci donne

$$|+-\rangle = ac\,|+'+'\rangle + ad\,|+'-'\rangle + bc\,|-'+'\rangle + bd\,|-'-'\rangle \quad (12.50)$$

et

$$|-+\rangle = ac\,|+'+'\rangle + bc\,|+'-'\rangle + ad\,|-'+'\rangle + bd\,|-'-'\rangle. \quad (12.51)$$

En faisant la somme et en multipliant par $\sqrt{2}$, nous obtenons:

$$|0\,S\rangle = \frac{2}{\sqrt{2}}\,ac\,|+'+'\rangle + \frac{ad+bc}{\sqrt{2}}\{|+'-'\rangle + |-'+'\rangle\} + \frac{2}{\sqrt{2}}\,bd\,|-'-'\rangle.$$

Il en résulte que

$$|0\,S\rangle = \sqrt{2}\,ac\,|+T\rangle + (ad+bc)\,|0\,T\rangle + \sqrt{2}\,bd\,|-T\rangle. \quad (12.52)$$

Nous avons maintenant toutes les amplitudes que nous voulions. Les coefficients des Eq. (12.48), (12.49) et (12.52) sont les éléments de matrice $\langle jT|iS\rangle$. Mettons-les ensemble:

$$\langle jT\,|\,iS\rangle = \begin{array}{c} \\ jT\downarrow \end{array}\overset{iS\rightarrow}{\begin{pmatrix} a^2 & \sqrt{2}\,ac & c^2 \\ \sqrt{2}\,ab & ad+bc & \sqrt{2}\,cd \\ b^2 & \sqrt{2}\,bd & d^2 \end{pmatrix}}. \quad (12.53)$$

Nous avons exprimé la transformation des amplitudes de spin un en termes des amplitudes de spin un demi a, b, c et d.

Par exemple, si le référentiel T est tourné par rapport à S d'un angle α autour de l'axe y – comme dans la Fig. 5-6 – les amplitudes du tableau 12-4 sont précisément les éléments de matrice de $R_y(\alpha)$ du tableau 6-2.

$$\begin{aligned} a &= \cos\frac{\alpha}{2}, & b &= -\sin\frac{\alpha}{2}, \\ c &= \sin\frac{\alpha}{2}, & d &= \cos\frac{\alpha}{2}. \end{aligned} \quad (12.54)$$

En les portant dans (12.53), nous obtenons les formules de (5.38) que nous avions données sans preuve.

Mais qu'est-ce qui a bien pu arriver à l'état $|IV\rangle$?! Eh bien, c'est un système de spin zéro, il n'a donc qu'un seul état – il reste *le même dans tous les systèmes de coordonnées.* On peut vérifier

qu'il en est bien ainsi en prenant la différence entre les Eq. (12.50) et (12.51); on obtient

$$|+-\rangle - |-+\rangle = (ad - bc)\{|+'-'\rangle - |-'+'\rangle\}.$$

Mais $(ad - bc)$ est le déterminant de la matrice de spin un demi, sa valeur est donc 1. Nous en déduisons que

$$|IV'\rangle = |IV\rangle$$

quelle que soit l'orientation relative des deux systèmes de coordonnées.

13

Propagation dans un réseau cristallin

13-1 États d'un électron dans un réseau à une dimension

13-2 États d'énergie définie

13-3 États qui varient avec le temps

13-4 Un électron dans un réseau à trois dimensions

13-5 Autres états dans un réseau

13-6 Diffusion par les imperfections dans un cristal

13-7 Capture par une imperfection d'un réseau

13-8 Amplitudes de diffusion et états liés

13-1 États d'un électron dans un réseau à une dimension

Nous pourrions penser à première vue, qu'un électron de basse énergie aurait beaucoup de difficulté à passer au travers d'un bloc de cristal. Les atomes sont tassés, leurs centres n'étant distants que de quelques angströms, et le diamètre effectif de l'atome pour diffuser un électron est lui aussi de l'ordre de l'angström. Autrement dit, les atomes sont grands par rapport à leur espacement et vous vous attendriez à ce que le parcours moyen entre collisions, soit de l'ordre de quelques angströms – ce qui n'est pratiquement rien. Vous vous attendriez à ce que l'électron se heurte presque immédiatement à quelqu'atome. Néanmoins si le réseau est parfait, les électrons peuvent voyager avec aisance au travers du cristal – pratiquement comme s'ils étaient dans le vide –; c'est un phénomène d'ubiquité de la nature. C'est ce fait étrange qui permet aux métaux de conduire l'électricité si facilement; il a aussi permis le développement de nombreux systèmes d'intérêt pratique. C'est, lui, par exemple, qui permet à un transistor d'imiter la lampe de radio. Dans une lampe de radio, les électrons se déplacent librement à travers le vide, tandis que dans le transistor ils se déplacent librement à travers un réseau cristallin. Les mécanismes qui expliquent le comportement des transistors seront décrits au cours de ce chapitre; dans le suivant, nous décrirons l'application de ces principes à divers dispositifs d'intérêt pratique.

La conduction des électrons dans un cristal est un exemple parmi d'autres d'un phénomène très général. Il n'y a pas que les électrons à pouvoir voyager à travers les cristaux, d'autres « choses » aussi, telles que les excitations atomiques peuvent se comporter de manière semblable. Ainsi, le phénomène dont nous voulons discuter, apparaît de multiples façons dans l'étude de la physique de l'état solide.

Nous avons discuté, vous vous en souvenez, de nombreux exemples de systèmes à deux états. Imaginons maintenant un électron qui puisse se trouver dans l'une des deux positions, l'environnement restant de même type dans l'un et l'autre cas. Supposons aussi qu'il existe une certaine amplitude pour qu'il passe d'une position à l'autre, et bien sûr la même amplitude pour le passage inverse, tout comme pour l'ion moléculaire d'hydrogène dont nous avons discuté au paragraphe 10-1. Les lois de la mécanique quantique donnent alors les résultats suivants. Il existe deux états d'énergie définie possibles pour l'électron. Tout état peut être décrit en donnant les amplitudes pour que l'électron soit chacune des deux positions de base. Pour l'un et l'autre état d'énergie définie, les grandeurs de ces amplitudes sont constantes dans le temps et les phases varient en fonction du temps avec une même fréquence. Par ailleurs, si l'électron est au départ dans une position, il passera plus tard à l'autre et, plus tard encore, il sera de retour à la première position. L'amplitude est analogue au mouvement de deux pendules couplés.

Considérez maintenant un réseau cristallin parfait et imaginez qu'un électron puisse y être situé dans une sorte de « trou », près d'un certain atome, et qu'il ait une certaine énergie. Supposez en outre que cet électron a une certaine amplitude de se déplacer dans un trou différent, près de l'un des atomes voisins. C'est un peu comme le système à deux états – mais avec une complication supplémentaire. Une fois l'électron arrivé à l'atome voisin, il peut repartir vers une nouvelle destination, ou bien revenir au point de départ. Nous avons maintenant une situation analogue non pas à *deux* pendules couplés, mais à une *infinité* de pendules tous couplés les uns avec les autres. Cela peut vous rappeler l'une de ces machines – faite d'une longue série de barres montées sur un fil de torsion – et que l'on utilise en première année de physique pour démontrer la propagation des ondes.

Si vous avez un oscillateur harmonique couplé à un autre oscillateur harmonique, celui-ci étant couplé à un autre et ainsi de suite..., et si vous provoquez une irrégularité en un endroit, cette irrégularité se propagera comme une onde le long de la ligne. La même situation existe si vous placez un électron près de l'un des atomes d'une longue chaîne d'atomes.

Habituellement, la manière la plus simple d'analyser le problème mécanique n'est pas de penser à ce qui se passe si une impulsion est donnée en un point précis, mais plutôt de considérer les solutions d'ondes stationnaires. Il existe certains modes de perturbation qui se propagent au travers du cristal comme une onde de fréquence constante et unique. La même chose se produit avec l'électron – et pour les mêmes raisons, car il est décrit, en mécanique quantique, par le même type d'équations.

Cependant vous devez bien comprendre ceci: l'amplitude pour que l'électron soit en un lieu, est une *amplitude* et non une probabilité. Si l'électron ne faisait que s'écouler d'un endroit vers un autre, comme l'eau à travers un trou, le comportement serait complètement différent. Par exemple, si nous avions deux réservoirs d'eau réunis par un tuyau permettant un certain écoulement de l'un vers l'autre, les niveaux tendraient exponentiellement à s'égaliser. Mais ce qui se passe pour l'électron, c'est un écoulement d'amplitude, et non pas un banal écoulement de probabilité. Et c'est une caractéristique du terme imaginaire – le i dans les équations différentielles de mécanique quantique – qui change la solution exponentielle en une solution oscillatoire. Ce qui se passe alors est tout à fait différent de l'écoulement entre deux réservoirs reliés entre eux.

Nous voulons maintenant analyser de façon quantitative la situation quantique. Imaginez un système à une dimension, constitué d'une longue ligne d'atomes comme indiqué sur la

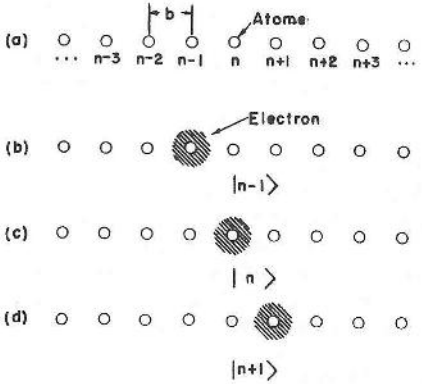


Fig. 13-1. Les états de base d'un électron dans un cristal à une dimension.

Fig. 13-1 (a). (Un cristal, bien sûr, à trois dimensions, mais la physique est pratiquement la même; une fois que vous avez compris le cas à une dimension, vous pouvez comprendre ce qui se passe à trois dimensions.) Nous voulons voir ensuite ce qui se passe si nous mettons un électron, et un seul, sur cette ligne d'atomes. Bien sûr, dans un cristal réel, il y a déjà des milliers d'électrons. Mais la plupart (presque tous dans un cristal isolant) prennent place dans un mouvement d'un certain type, chacun autour de son atome – et tout est pratiquement stationnaire. Mais ce que nous voulons savoir, c'est ce qui se passe si nous introduisons un électron supplémentaire. Nous ne nous occuperons pas de ce que font les autres, car nous supposons qu'il faudrait, pour changer leur mouvement, énormément d'énergie d'excitation. Nous allons ajouter un électron comme s'il s'agissait de produire un ion négatif faiblement lié. En observant ce que fait cet *unique* électron supplémentaire nous faisons une approximation, nous négligeons le mécanisme interne des atomes.

Bien sûr, l'électron peut ensuite passer à un autre atome, transférant ailleurs l'ion négatif. Comme dans le cas d'un électron qui sautait d'un proton à l'autre, nous supposerons que cet électron peut sauter d'un atome à l'atome voisin de droite ou de gauche avec une certaine amplitude.

Comment décrirons-nous un tel système? Quels seront les états de base raisonnables? Si vous vous rappelez ce que nous avons fait quand il n'y avait que deux positions possibles, vous pouvez deviner comment cela va se passer. Supposez que, dans notre rangée d'atomes, tous les espaces sont égaux; et donnons à chaque atome un numéro d'ordre, comme indiqué sur la Fig. 13-1 (a). L'un des états de base correspond à l'électron situé à l'atome numéro 6, pour un autre état de base, l'électron est à l'atome numéro 7, ou à l'atome numéro 8 et ainsi de suite. Nous pouvons décrire le *nième* état de base en disant que l'électron est à l'atome numéro n. Disons que c'est l'état de base $|n\rangle$. La Fig. 13-1 montre ce que nous entendons par les trois états

$$|n-1\rangle, \quad |n\rangle,$$

et

$$|n+1\rangle.$$

A partir de ces états de base, nous pouvons décrire tout état ϕ de notre cristal à une dimension en donnant l'amplitude $\langle n|\phi\rangle$ pour que l'état $|\phi\rangle$ soit dans l'un des états de base – autrement dit l'amplitude pour que l'électron soit localisé à un atome particulier. Nous pouvons ensuite écrire l'état $|\phi\rangle$ comme une superposition des états de base.

$$|\phi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\phi\rangle. \tag{13.1}$$

Puis, nous supposerons que l'électron, situé à l'un des atomes, a une certaine amplitude pour passer à l'atome voisin de droite ou de gauche. Et pour prendre le cas le plus simple, nous supposerons qu'il ne peut passer qu'aux atomes immédiatement voisins – pour atteindre le plus proche parmi les autres, il lui faut donc procéder en deux étapes. Nous poserons que les amplitudes pour le saut d'un atome au suivant sont $iA/\hbar$ (par unité de temps).

Pour le moment nous représentons par C_n l'amplitude $\langle n|\phi\rangle$ pour que l'électron soit au $n^{ième}$ atome. Alors l'Eq. (13.1) devient

$$|\phi\rangle = \sum_n |n\rangle C_n. \tag{13.2}$$

Si nous connaissions chacune des amplitudes C_n à un instant donné, nous pourrions prendre le carré de leurs modules et obtenir la probabilité que vous trouviez l'électron, si vous le cherchiez à l'atome n à cet instant.

Quelle sera la situation un peu plus tard? Par analogie avec les systèmes à deux états que nous avons étudiés, nous pouvons supposer, que les équations hamiltoniennes pour ce système doivent être de ce type:

$$i\hbar\frac{dC_n(t)}{dt} = E_0C_n(t) - AC_{n+1}(t) - AC_{n-1}(t). \tag{13.3}$$

Le premier coefficient sur la droite, E_0, est, physiquement, l'énergie qu'aurait l'électron s'il ne pouvait pas passer d'un atome à un autre. (Ce que nous représentons par E_0 importe peu; E_0 ne représente en effet, comme nous l'avons souvent vu, rien d'autre que notre convention de niveau zéro d'énergie.) Le terme suivant représente l'amplitude par unité de temps, pour que l'électron passe dans le $n^{ième}$ trou venant du $(n+1)^{ième}$; et le dernier terme est l'amplitude pour qu'il y vienne à partir du $(n-1)^{ième}$. Comme d'habitude nous supposerons que A est une constante (indépendante du temps).

La description intégrale du comportement de tout état ϕ demanderait que nous ayons une équation telle que (13.3) pour chacune des amplitudes C_n. Comme le cristal que nous considérons a un très grand nombre d'atomes, nous supposerons qu'il y a un nombre infiniment grand d'états – et que la chaîne d'atomes s'étend à l'infini dans les deux directions. (Pour traiter le cas fini, il nous faudra faire particulièrement attention à ce qui se passe aux extrémités.) Si le nombre N de nos états de base est infiniment grand, nos équations

hamiltoniennes sont aussi en nombre infini! Nous n'en écrirons qu'un échantillon:

$$\begin{aligned}
&\vdots \qquad\qquad\qquad\qquad \vdots \\
i\hbar\frac{dC_{n-1}}{dt} &= E_0C_{n-1} - AC_{n-2} - AC_n, \\
i\hbar\frac{dC_n}{dt} &= E_0C_n - AC_{n-1} - AC_{n+1}, \\
i\hbar\frac{dC_{n+1}}{dt} &= E_0C_{n+1} - AC_n - AC_{n+2}, \\
&\vdots \qquad\qquad\qquad\qquad \vdots
\end{aligned} \tag{13.4}$$

13-2 États d'énergie définie

Il y a beaucoup de choses que l'on pourrait étudier concernant un électron dans un réseau, mais essayons d'abord de trouver les états d'énergie définie. Autrement dit, comme nous l'avons vu dans d'autres chapitres, il nous faut trouver une situation telle que les amplitudes varient toutes avec la même fréquence, si, du moins, elles varient avec le temps. Nous cherchons des solutions de la forme

$$C_n = a_n e^{-iEt/\hbar}. \tag{13.5}$$

Le nombre complexe a_n nous renseigne sur la partie, invariante avec le temps, de l'amplitude pour que l'on trouve l'électron au *nième* atome. Si nous essayons cette solution dans les équations (13.4) pour voir ce qui en résulte, nous obtenons ceci.

$$Ea_n = E_0a_n - Aa_{n+1} - Aa_{n-1}. \tag{13.6}$$

Nous avons un nombre infini d'équations de ce type, concernant un nombre infini d'inconnus a_n – ce qui est assez effrayant.

Tout ce que nous avons à faire, c'est de prendre le déterminant... mais attendez! Des déterminants pour 2, 3, ou 4 équations, cela va bien. Mais s'il y a un grand nombre d'équations – ou un nombre infini – les déterminants ne sont plus très pratiques. Nous ferions mieux d'essayer de résoudre les équations directement. Désignons d'abord les atomes par leurs *positions;* nous dirons que l'atome n est à x_n et l'atome $(n+1)$ à x_{n+1}. Si l'espacement des atomes est b – comme sur la Fig. 13-1 – nous aurons $x_{n+1} = x_n + b$. En choisissant notre origine à l'atome zéro, nous avons simplement $x_n = nb$. Nous pouvons récrire ainsi l'Eq. (13.5)

$$C_n = a(x_n)e^{-iEt/\hbar}, \tag{13.7}$$

et l'équation (13.6) devient alors

$$Ea(x_n) = E_0a(x_{n+1}) - Aa(x_{n+1}) - Aa(x_{n-1}). \tag{13.8}$$

Ou encore, en utilisant le fait que $x_{n+1} = x_n + b$,

$$Ea(x_n) = E_0a(x_n) - Aa(x_n + b) - Aa(x_n - b). \tag{13.9}$$

Cette équation est un peu semblable à une équations différentielle. Elle nous dit qu'une certaine quantité $a(x)$ en un point (x_n) est reliée à la même quantité en certains

points voisins, $(x_n \pm b)$. (Une équation différentielle relie la valeur d'une fonction en un point à ses valeurs en des points infiniment proches.) Les méthodes que nous utilisons habituellement pour résoudre les équations différentielles pourraient peut-être marcher ici; essayons.

Les équations différentielles linéaires avec coefficients constants peuvent toujours se résoudre en termes de fonctions exponentielles. Nous pouvons essayer la même chose ici; essayons la solution

$$a(x_n) = e^{ikx_n}. \tag{13.10}$$

L'Eq. (13.9) devient alors

$$Ee^{ikx_n} = E_0 e^{ikx_n} - Ae^{ik(x_n+b)} - Ae^{ik(x_n-b)}. \tag{13.11}$$

Nous pouvons diviser par le facteur commun e^{ikx_n}; on obtient

$$E = E_0 - Ae^{ikb} - Ae^{-ikb}. \tag{13.12}$$

Les deux derniers termes sont simplement $(2A \cos kb)$, ainsi

$$E = E_0 - 2A \cos kb. \tag{13.13}$$

Nous avons trouvé que, pour *n'importe quelle* constante k, il y a une solution dont l'énergie est donnée par cette équation. Il y a différentes énergies possibles qui dépendent de k, et à chaque valeur de k correspond une solution différente. Il y a un nombre infini de solutions – ce qui n'est pas surprenant puisque nous sommes partis d'une nombre infini d'états de base.

Voyons ce que signifient ces solutions. Pour chaque k, les a sont donnés par l'Eq. (13.10). Les amplitudes C_n sont alors données par

$$C_n = e^{ikx_n} e^{-(i/\hbar)Et}, \tag{13.14}$$

où l'énergie E, il ne vous faut pas l'oublier, dépend aussi de k selon l'Eq. (13.13). La *dépendance d'espace* de ces amplitudes est e^{ikx_n}. Les amplitudes oscillent quand nous nous déplaçons d'atome en atome.

Ce que nous disons, c'est que, dans l'espace, l'amplitude se comporte comme une oscillation *complexe* – la grandeur est la même à chaque atome, mais la phase à un instant donné augmente de (ikb) d'un atome à l'autre. Nous pouvons nous représenter ce qui se passe en dessinant une ligne verticale qui, à chaque atome, représente uniquement la partie réelle; c'est ce que nous avons fait dans la Fig. 13-2. L'enveloppe de ces lignes verticales (indiquée par le trait discontinu) est, bien entendu, une

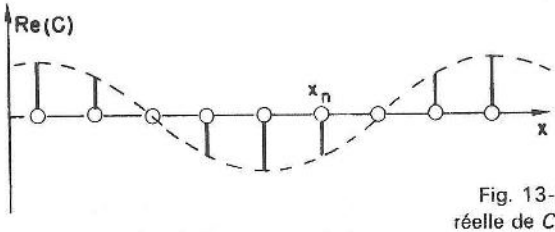


Fig. 13-2. Variation avec x_n de la partie réelle de C_n.

sinusoïde. La partie imaginaire de C_n est aussi une fonction oscillante, mais dont la phase est décalée de 90°, de sorte que le carré du module (qui est la somme des carrés des parties réelles et imaginaires) est le même pour tous les C.

Ainsi, ayant choisi un k, nous avons un état stationnaire d'énergie particulière E. Et pour tout état de ce type, on a une chance égale de trouver l'électron à chacun des atomes – il n'y a pas de préférence pour un atome ou pour un autre. La phase seule est différente pour différents atomes. De plus, lorsque le temps passe, les phases varient. D'après l'Eq. (13.14) les parties réelles et imaginaires se propagent le long du cristal comme des ondes – précisément comme les parties réelles et imaginaires de

$$e^{i[kx_n-(E/\hbar)t]}. \tag{13.15}$$

L'onde peut voyager vers les x positifs ou négatifs selon le signe que nous avons choisi pour k.

Notez que nous avons supposé réel le nombre k placé dans notre solution d'essai, l'Eq. (13.10). Nous pouvons voir maintenant pourquoi il doit en être ainsi, lorsque nous avons une ligne infinie d'atomes. Supposez que nous ayons k imaginaire, disons ik'. Les amplitudes a_n varieraient comme $e^{k'x_n}$, l'amplitude deviendrait donc de plus en plus grande lorsque nous irions vers les grands x – vers les x négatifs si k' est négatif. Ce type de solution pourrait marcher si nous avions affaire à une ligne d'atomes qui ait une fin, mais ne peut pas être une solution physique pour une chaîne infinie d'atomes. Il en résulterait des amplitudes infinies – et donc des probabilités infinies – ce qui ne peut représenter une situation réelle. Plus loin nous verrons un exemple dans lequel un k imaginaire aurait un sens.

La relation entre l'énergie E et le nombre d'onde k donnée par l'Eq. (13.13) est représentée dans la Fig. 13-3. Comme vous pouvez le voir sur la figure, l'énergie peut aller de $(E_0 - 2A)$ pour $k = 0$ à $(E_0 + 2A)$ pour $k = \pm \pi/b$. Le dessin est fait pour A positif; si A était négatif, la courbe serait simplement inversée, mais le «domaine» serait le même. Le résultat significatif est que toute énergie est possible à l'intérieur d'un certain domaine, d'une certaine «bande» d'énergies, mais pas à l'extérieur. Dans le cadre de nos hypothèses, si un électron dans un cristal est dans un état stationnaire, il ne peut avoir d'énergie dont la valeur ne soit dans cette bande.

Selon l'Eq. (13.10), les plus petits k correspondent aux états de basses énergies $E \approx (E_0 - 2A)$. Si k augmente en valeur absolue (vers des valeurs positives ou négatives) l'énergie commence par croître, mais elle atteint un maximum à $k = \pm \pi/b$,

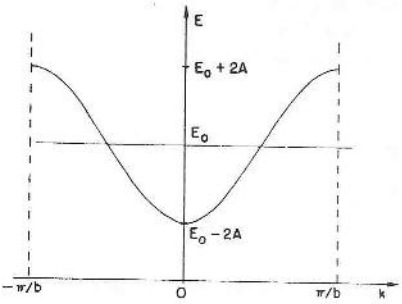


Fig. 13-3. L'énergie des états stationnaires en fonction du paramètre k.

comme indiqué sur la Fig. 13-3. Pour des k plus grands que π/b, l'énergie recommencerait à décroître. Mais il n'y a pas lieu de considérer de telles valeurs de k, car elles ne donnent pas de nouveaux états – elles ne font que répéter les états que nous avons déjà pour k plus petit. Nous pouvons voir cela de la manière suivante. Considérez l'état d'énergie minimum, pour lequel $k = 0$. Le coefficient $a(x_n)$ est le même pour tout x_n. Nous aurions la même énergie pour $k = 2\pi/b$. Mais alors, l'Eq. (13.10) nous donne

$$a(x_n) = e^{i(2\pi/b)x_n}.$$

Si nous prenons x_0 comme origine, nous pouvons poser $x_n = nb$ et $a(x_n)$ devient

$$a(x_n) = e^{i2\pi n} = 1.$$

L'état décrit par ces $a(x_n)$ est physiquement le même que celui que nous avons obtenu pour $k = 0$. Il ne représente pas une autre solution.

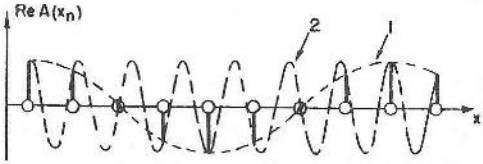


Fig. 13-4. Deux valeurs de k qui représentent la même situation physique; la courbe 1 est pour $k = \pi/4$, la courbe 2 pour $k = 7\pi/4$.

Pour prendre un autre exemple, supposez que k soit égal à $\pi/4b$. La partie réelle de $a(x_n)$ varierait comme indiqué par la courbe 1 sur la Fig. 13-4. Si k était sept fois plus grand ($k = 7\pi/4$), la partie réelle de $a(x_n)$ varierait comme indiqué par la courbe 2. (Les sinusoïdes complètes n'ont bien entendu aucune signification; tout ce qui importe, ce sont leurs valeurs *aux points* x_n. Les courbes ne sont là que pour vous aider à voir ce qui se passe.) Vous voyez que les deux valeurs de k donnent les mêmes amplitudes pour tous les x_n.

En conséquence, pour avoir toutes les solutions possibles de notre problème, il nous suffit de prendre les k dans un certain domaine fini. Nous choisirons le domaine allant de $-\pi/b$ à $+\pi/b$ – celui de la Fig. 13-3. Dans ce domaine, l'énergie des états stationnaires croît uniformément, lorsque k croît en valeur absolue.

Une remarque en passant, à propos d'une liberté que vous avez. Supposez que l'électron puisse non seulement sauter d'un atome à son voisin le plus proche avec l'amplitude $iA/\hbar$, mais qu'il ait aussi la possibilité de passer d'un seul bond jusqu'à l'atome *suivant* avec quelqu'autre amplitude $iB/\hbar$. Vous verrez que la solution peut à nouveau s'écrire sous la forme $a_n = e^{ikx_n}$ – ce type de solution est universel. Vous trouverez également que les états stationnaires de nombre d'onde k ont une énergie égale à $(E_0 - 2A\cos kb - 2B\cos 2kb)$. Ceci montre que la forme de la courbe de E en fonction de k n'est pas universelle, mais dépend des hypothèses particulières au problème. Ce n'est pas toujours une onde sinusoïdale – et, même, il n'y a pas toujours une symétrie par rapport à une quelconque ligne horizontale. Ce qui reste toujours vrai, c'est que la courbe se répète à l'extérieur de l'intervalle allant de $-\pi/b$ à π/b; il n'y a donc jamais lieu de s'occuper des autres valeurs de k.

Regardons d'un peu plus près ce qui se passe pour les petites valeurs de k – c'est-à-dire lorsque les variations des amplitudes d'un x_n au suivant sont très lentes. Choisissons le zéro d'énergie de sorte que $E_0 = 2A$; le minimum de la courbe dans la Fig. 13-3 est alors à l'énergie zéro. Pour k suffisamment faible, nous pouvons écrire

$$\cos kb \approx 1 - k^2b^2/2,$$

et l'énergie de l'Eq. (13.13) devient

$$E = Ak^2b^2. \tag{13.16}$$

Nous obtenons pour ces états une énergie proportionnelle au carré du nombre d'ondes qui décrit les variations spatiales des amplitudes C_n.

13-3 États qui varient avec le temps

Dans ce paragraphe, nous voudrions discuter, de façon plus détaillée, le comportement des états dans un réseau à une dimension. Si l'amplitude pour qu'un électron soit en x_n est C_n, la probabilité de le trouver là est $|C_n|^2$. Pour les états *stationnaires* décrits par l'Eq. (13.12), cette probabilité est la même pour tous les x_n et ne change pas avec le temps. Comment représenter une situation que nous pourrions décrire grossièrement en disant qu'un électron d'une certaine énergie est localisé en une certaine région – de sorte que l'on a plus de chance de le trouver en un endroit plutôt qu'en un autre? Cela peut se faire par la superposition de plusieurs solutions du type de l'Eq. (13.12), et dont les valeurs de k diffèrent légèrement – et donc aussi les énergies. Alors, au moins à $t = 0$, l'amplitude variera avec la position du fait de l'interférence entre les divers termes, tout comme l'on obtient des battements lorsqu'on a un mélange d'ondes de différentes longueurs d'onde (nous en avons discuté au chapitre 48, Vol. I). Nous pouvons ainsi fabriquer un « paquet d'ondes » ayant un nombre d'ondes dominant k_0, mais contenant d'autres nombres d'ondes voisins de k_0*.

Dans notre superposition d'états stationnaires, les amplitudes avec différents k représenteront des états d'énergies un peu différentes, et donc de fréquences un peu différentes; par suite, pour le C_n total, la figure d'interférence variera aussi avec le temps – elle présentera des battements. Comme nous l'avons vu au chapitre 48 du volume I, les maximums des battements (les maximums de $|C(x_n)|^2$) se déplacent le long de x, lorsque le temps passe; ils se déplacent avec une vitesse que nous avons appelé la « vitesse de groupe ». Nous avions vu que cette vitesse de groupe est reliée à la variation de k en fonction de la fréquence

$$v_{\text{groupe}} = \frac{d\omega}{dk}; \tag{13.17}$$

la même démonstration s'appliquerait ici. Un électron dont l'état serait un « bouquet » d'états de base – le C_n variant dans l'espace comme le paquet d'ondes

* A condition de ne pas chercher à faire le paquet trop étroit.

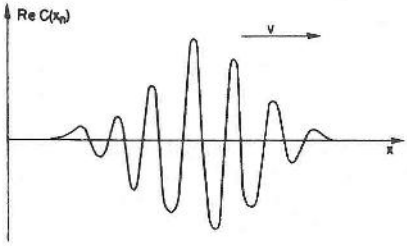


Fig. 13-5. La partie réelle de $C(x_n)$ en fonction de x, pour une superposition de plusieurs états d'énergies voisines. (L'espacement b est très petit dans cette échelle de x.)

de la Fig. 13-5 – se déplacerait le long du « cristal » à une dimension à une vitesse v égale à $d\omega/dk$, où $\omega = E/\hbar$. En utilisant pour E l'Eq. (13.16), nous obtenons

$$v = \frac{2Ab^2}{\hbar} k. \tag{13.18}$$

Autrement dit, l'électron se déplace avec une vitesse proportionnelle à la valeur centrale de k. L'Eq. (13.16) nous dit que son énergie est proportionnelle au carré de sa vitesse – *il se comporte comme une particule classique.* Tant que nous regardions les choses d'assez loin pour ne pas voir la structure fine, notre description quantique commence à donner des résultats semblables à ceux que donne la physique classique. De fait, en substituant dans (13.16) le k déduit de (13.18), on obtient

$$E = \tfrac{1}{2} m_{\text{eff}}\, v^2, \tag{13.19}$$

où m_{eff} est une constante. Le complément d'« énergie de mouvement » dans un paquet d'ondes a la même dépendance en vitesse qu'une particule classique. La constante m_{eff} – appelée « masse effective » – est donnée par

$$m_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2}{2Ab^2}. \tag{13.20}$$

Notez que nous pouvons aussi écrire

$$m_{\text{eff}}\, v = \hbar k. \tag{13.21}$$

Si nous désignons par convention $m_{\text{eff}} v$ comme « impulsion », celle-ci est alors reliée au nombre d'ondes k, de la même façon que pour une particule libre.

N'oubliez pas que m_{eff} n'a rien à voir avec la masse réelle d'un électron. Il peut y avoir une très grande différence – mais en général dans les cristaux, l'ordre de grandeur reste voisin, environ deux à vingt fois la masse de l'électron libre.

Nous avons pu expliquer ce grand mystère – comment un électron dans un cristal (comme par exemple un électron ajouté à un cristal de germanium) peut-il le traverser et s'y déplacer librement, bien qu'il doive se heurter à tous les atomes? Il peut le faire parce que ses amplitudes font bip-bip-bip d'un atome à l'autre, lui frayant ainsi son trajet. C'est pour cette raison qu'un solide peut conduire l'électricité.

13-4 Un électron dans un réseau à trois dimensions

Voyons un peu, comment on pourrait appliquer les mêmes idées pour voir ce qui arrive à un électron dans l'espace a trois dimensions. On aboutit à des résultats très similaires. Supposez que nous ayons un réseau rectangulaire d'atomes d'espacements a, b, c, suivant les trois directions. (Si vous voulez un réseau cubique, prenez a, b et c tous égaux.) Supposez que les amplitudes pour un bond jusqu'à l'atome voisin dans l'alignement x, y ou z soient respectivement $(iA_x/\hbar)$, $(iA_y/\hbar)$ et $(iA_z/\hbar)$. Et maintenant, comment devons-nous décrire les états de base? Comme dans le cas à une dimension, un état de base est constitué par l'électron situé près de l'atome de coordonnées x, y, z, où (x, y, z) est un des points du réseau. Si nous prenons l'un des atomes pour origine, les positions des points sont toutes données par

$$x = n_x a, \qquad y = n_y b, \qquad \text{et} \qquad z = n_z c,$$

où n_x, n_y et n_z sont trois entiers quelconques; mais il nous suffira de dire x, y et z, en sous-entendant qu'il s'agit de l'un des points du réseau. On peut alors représenter l'état de base par le symbole $|$ électron en $x, y, z\rangle$, et l'amplitude pour qu'un électron dans un état $|\psi\rangle$ soit dans cet état de base est donnée par $C(x, y, z) = \langle$électron en $x, y, z\,|\,\psi\rangle$.

Comme précédemment, les amplitudes $C(x, y, z)$ peuvent varier avec le temps. Avec nos hypothèses, les équations hamiltoniennes devraient être comme ceci:

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{dC(x,y,z)}{dt} = E_0C(x,y,z) &- A_xC(x+a,y,z) - A_xC(x-a,y,z) \\ &- A_yC(x,y+b,z) - A_yC(x,y-b,z) \\ &- A_zC(x,y,z+c) - A_zC(x,y,z-c). \end{aligned} \tag{13.22}$$

C'est un peu long, mais on voit bien l'origine de chaque terme.

Nous allons essayer de trouver un état stationnaire pour lequel tous les C varient de la même manière avec le temps. A nouveau la solution est une exponentielle:

$$C(x, y, z) = e^{-iEt/\hbar}e^{i(k_xx+k_yy+k_zz)}. \tag{13.23}$$

Si vous portez ceci dans (13.22) vous voyez que cela marche, pourvu que l'énergie E soit reliée à k_x, k_y et k_z de la manière suivante:

$$E = E_0 - 2A_x\cos k_xa - 2A_y\cos k_yb - 2A_z\cos k_zc. \tag{13.24}$$

L'énergie dépend maintenant des *trois* nombres d'ondes k_x, k_y et k_z, lesquels sont, incidemment, les composantes d'un vecteur à trois dimensions $\mathbf{k}$. De fait nous pouvons écrire (13.23) en notation vectorielle

$$C(x, y, z) = e^{-iEt/\hbar}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{13.25}$$

L'amplitude varie comme une onde plane complexe à trois dimensions, se déplaçant dans la direction de $\mathbf{k}$ et dont le nombre d'ondes est $k = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2}$.

L'énergie associée à ces états stationnaires dépend des trois composantes de $\mathbf{k}$ de la manière compliquée donnée par l'Eq. (13.24). Le mode de

variation de E en fonction de $\mathbf{k}$ dépend des signes et grandeurs relatifs de A_x, A_y et A_z. Si ces trois nombres sont tous positifs et si nous nous intéressons aux petites valeurs de k, la dépendance est relativement simple.

En développant les cosinus comme nous l'avons fait plus haut pour obtenir l'Eq. (13.16), nous obtenons cette fois

$$E = E_{\min} + A_x a^2 k_x^2 + A_y b k_y^2 + A_z c k_z^2. \tag{13.26}$$

Pour un simple réseau cubique d'espacement a, nous attendons que A_x, A_y et A_z soient tous égaux – mettons à A – et l'on doit donc avoir simplement

$$E = E_{\min} + Aa^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2),$$

ou

$$E = E_{\min} + Aa^2k^2. \tag{13.27}$$

C'est exactement l'Eq. (13.16). Si nous suivons les raisonnements utilisés, nous devons en conclure que le paquet d'ondes à trois dimensions représentant un électron (formé de la superposition de nombreux états d'énergies très voisines) se déplace lui aussi comme une particule classique, ayant une certaine masse effective.

Dans un cristal de moindre symétrie qu'un cube (ou même dans un cristal cubique, dans le cas où l'état de l'électron à chaque atome n'est pas symétrique), les trois coefficients A_x, A_y et A_z sont différents. Alors la « masse effective » d'une électron localisé dans une petite région *dépend de la direction de son mouvement*. Par exemple, il pourrait avoir une inertie différente pour un déplacement selon x et selon y. (Pour décrire avec exactitude cet état de chose, on fait parfois appel au « tenseur de masse effective ».)

13-5 Autres états dans un réseau

Selon l'Eq. (13.24) les états d'électron dont il a été question, ont leurs énergies confinées dans une certaine « bande » qui s'étend depuis le niveau minimum

$$E_0 - 2(A_x + A_y + A_z)$$

jusqu'au niveau maximum

$$E_0 + 2(A_x + A_y + A_z).$$

D'autres énergies sont possibles, mais elles concernent des états d'électron d'un type différent. Jusqu'à présent, nous avons imaginé des états de base constitués d'un électron situé à l'un des atomes du cristal, où il occupe un certain état, mettons l'état d'énergie minimum.

Si, à un atome libre dans l'espace, vous ajoutez un électron pour former un ion, l'ion peut se former de diverses façons. L'électron peut s'arranger pour former l'état d'énergie minimum, il peut aussi former l'un ou l'autre des nombreux « états excités » de cet ion dont chacun a une énergie définie au-dessus de l'énergie minimum.

La même chose peut se passer dans un cristal. Supposons que l'énergie E_0 que nous avons choisie ci-dessus corresponde aux états de base pour lesquels les ions ont l'énergie la plus faible possible. Nous pourrions aussi imaginer un nouvel ensemble d'états de base pour lesquels l'électron est agencé de manière différente avec son atome – dans l'un des états excités de l'ion – de sorte que l'énergie E_0 se trouve alors notablement plus grande. Comme précédemment, il y a une certaine amplitude A (pas la même), pour que l'électron saute de son état excité vers un même état excité dans un atome voisin. Toute l'analyse se déroule comme précédemment; et nous trouvons une bande d'énergies possibles centrée à un niveau plus élevé. En général il y aura de nombreuses bandes, chacune correspondant à un niveau d'excitation différent.

Il y a encore d'autres possibilités. Il peut y avoir une certaine amplitude, pour que l'électron passe d'un état excité dans un atome vers un état non excité dans un autre atome voisin. (Ceci s'appelle une interaction entre bandes.) La théorie mathématique devient de plus en plus compliquée, lorsque vous considérez un nombre de bandes de plus en plus grand et que vous ajoutez de plus en plus de coefficients de fuite entre les états possibles. Mais il n'y a là aucune idée nouvelle; les équations se posent comme nous l'avons fait dans notre exemple simple.

Il nous faudrait aussi noter qu'il n'y a pas grand-chose à ajouter sur les divers coefficients qui, telle l'amplitude A, apparaissent dans la théorie. Ils sont en général très difficiles à calculer; par suite, dans les cas d'intérêt pratique, la théorie ne nous apprend pas grand-chose, sur ces paramètres, et tout ce que nous pouvons faire, c'est utiliser les valeurs déterminées expérimentalement.

Il y a d'autres situations dont la physique et la mathématique sont presque exactement les mêmes que ce que nous avons trouvé dans le cas d'un électron qui se déplace dans un cristal mais dans lesquelles l'« objet » en mouvement est tout autre. Par exemple, supposez que notre cristal de départ – ou plutôt notre réseau linéaire – soit constitué d'une rangée d'atomes neutres, ayant chacun un électron extérieur faiblement lié. Puis imaginez que nous retirions un électron. Lequel des atomes a perdu son électron? Désignons par C_n l'amplitude pour que l'électron *manquant* provienne de l'atome n. Il y aura en général une certaine amplitude $iA/\hbar$ pour que l'électron d'un atome voisin – mettons le $(n-1)^{ième}$ atome – saute au $n^{ième}$, laissant le $(n-1)^{ième}$ sans son électron. Il revient au même de dire qu'il y a une amplitude A pour que l'électron manquant saute du $n^{ième}$ atome au $(n-1)^{ième}$. Comme vous pouvez le voir, les équations seront exactement les mêmes – mais, bien sûr, la valeur de A peut ne pas être la même. Nous aurons à nouveau les mêmes formules pour les niveaux d'énergies, pour les « ondes » de probabilités, qui se déplacent à travers le cristal avec la vitesse de groupe de l'Eq. (13.18), pour la masse effective, etc. Mais, cette fois, les ondes décrivent le comportement d'un *électron manquant* – d'un « trou » comme on l'appelle. Un « trou » agit donc tout à fait comme une particule ayant une certaine masse effective m_{eff}. Cette particule vous paraîtra avoir une charge positive. Nous reparlerons de ces trous au prochain chapitre.

Un autre exemple encore: imaginez une rangée d'atomes *neutres* tous identiques, mais dont l'un a été mis dans un état excité – il a donc une énergie supérieure au niveau minimum. Soit C_n l'amplitude pour que le $n^{ième}$ atome ait cette excitation. Il peut interagir avec l'atome voisin en lui passant son excès d'énergie et en retournant lui-même à l'état minimum. Soit $iA/\hbar$ l'amplitude correspondante. Vous voyez que c'est encore et toujours la même mathématique. L'objet en mouvement

s'appelle maintenant un *exciton*. Il se comporte comme une « particule » neutre qui, se déplaçant à travers le cristal, transporte l'énergie d'excitation. Un mouvement de ce type est sans doute impliqué dans certains processus biologiques, tels que la vision ou les photo-synthèses. On a supposé que l'absorption de la lumière dans la rétine produit un « exciton » qui se déplace à travers une certaine structure périodique (comme les couches dans les barres, au chapitre 36, Vol. I; voir la Fig. 36-5) et que ces excitons s'accumulent en un point particulier, où l'énergie est utilisée pour induire une réaction chimique.

13-6 Diffusion par les imperfections dans un cristal

Considérons maintenant le cas d'un électron unique dans un cristal qui ne soit pas parfait. Notre étude précédente nous a montré que les cristaux parfaits ont une conductivité parfaite – les électrons peuvent glisser sans frottement à travers le cristal, comme dans le vide. Parmi les choses susceptibles d'arrêter ce mouvement perpétuel de l'électron, l'une des plus importantes consiste en une imperfection, ou irrégularité dans le cristal. A titre d'exemple, supposez qu'il y ait un atome manquant quelque part dans le cristal; ou bien supposez que quelqu'un ait mis un mauvais atome en l'un des emplacements de sorte que la situation n'y soit pas la même qu'aux autres emplacements. Admettons que l'énergie E_0 ou bien l'amplitude A y diffèrent. Comment pourrions-nous décrire ce qui se passe dans ce cas?

Pour préciser les choses, revenons au cas à une dimension et supposons que l'atome numéro « zéro » est un atome d'« impureté » pour lequel E_0 n'a pas la même valeur que pour les autres atomes. Désignons cette énergie par $(E_0 + F)$. Que va-t-il se passer? Quand l'électron arrive à l'atome « zéro », il y a une certaine probabilité pour que l'électron soit diffusé vers l'arrière. Si un paquet d'ondes se propage et s'il atteint un endroit où les choses sont un peu différentes, une partie du paquet va continuer sa route et l'autre partie va rebondir vers l'arrière. Il est très difficile d'analyser une situation de ce genre à l'aide des paquets d'ondes, parce qu'alors tout change avec le temps. Il est bien plus facile de travailler sur les solutions stationnaires. C'est ce que nous ferons donc, et nous verrons que ces états stationnaires peuvent se représenter en termes d'ondes continues ayant des parties transmises et des parties réfléchies. En trois dimensions, nous dirions onde diffusée au lieu d'onde réfléchie car elle serait alors éparpillée dans diverses directions.

Nous partons d'une série d'équations qui sont exactement les mêmes que celles de l'Eq. (13.6) à l'exception de l'équation pour $n = 0$, qui diffère des autres. Les cinq équations pour $n = -2, -1, 0, +1$ et $+2$ sont comme ceci.

$$\begin{aligned}
&\vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \\
Ea_{-2} &= E_0 a_{-2} - Aa_{-1} - Aa_{-3}, \\
Ea_{-1} &= E_0 a_{1-} - Aa_0 - Aa_{-2}, \\
Ea_0 &= (E_0 + F)a_0 - Aa_1 - Aa_{-1}, \\
Ea_1 &= E_0 a_1 - Aa_2 - Aa_0, \\
Ea_2 &= E_0 a_2 - Aa_3 - Aa_1, \\
&\vdots \qquad\qquad\qquad \vdots
\end{aligned} \tag{13.28}$$

Bien sûr, il y a en plus toutes les autres équations pour $|n|$ plus grand que 2. Elles seront exactement semblables à l'Eq. (13.16).

Pour nous placer dans le cas le plus général, il nous faudrait prendre une valeur de A différente, suivant qu'il s'agit de l'amplitude pour que l'électron saute de ou vers l'atome « zéro »; mais l'exemple simplifié pour lequel tous les A sont égaux suffit à dégager les grandes lignes.

L'équation (13.10) continuerait d'être une solution pour toutes les équations à l'exception de l'équation pour l'atome « zéro » – cela ne marche pas à cause de cette seule équation. Il nous faut une solution différente que nous pouvons mijoter de la manière suivante. L'équation (13.10) représente une onde se déplaçant dans la direction des x positifs. Une onde se déplaçant dans la direction des x négatifs aurait été une solution tout aussi bonne. Elle s'écrirait

$$a(x_n) = e^{-ikx_n}.$$

La solution la plus générale de l'Eq. (13.6) serait une combinaison linéaire d'une onde vers l'avant et d'une onde vers l'arrière, à savoir

$$a_n = \alpha e^{ikx_n} + \beta e^{-ikx_n}. \tag{13.29}$$

Cette solution représente une onde complexe, d'amplitude α, se déplaçant dans la direction $+x$ et une onde d'amplitude β se déplaçant dans la direction $-x$.

Regardez maintenant les équations de notre nouveau problème – l'Eq. (13.28) et les équations pour tous les autres atomes. Les équations concernant les a_n tels que $n \leqslant 1$ sont toutes satisfaites par l'Eq. (13.29) à la condition que k soit relié à E et au pas du réseau b par

$$E = E_0 - 2A \cos kb. \tag{13.30}$$

Cela représente, physiquement, une onde « incidente » d'amplitude α s'approchant de l'atome « zéro » (le « diffuseur ») en venant de la gauche, et une onde « diffusée » ou « réfléchie » d'amplitude β repartant vers la gauche. Nous ne perdons rien de la généralité, si nous imposons à l'amplitude α de l'onde incidente la valeur 1. En général l'amplitude β est alors un nombre complexe.

Nous pouvons dire exactement la même chose à propos des solutions de a_n pour $n \geqslant 1$. Comme les coefficients peuvent être différents, nous écrivons

$$a_n = \gamma e^{ikx_n} + \delta e^{-ikx_n}, \text{ pour } n \geqslant 1. \tag{13.31}$$

Ici γ est l'amplitude d'une onde allant vers la droite et δ celle d'une onde venant de la droite. Considérons la situation *physique* dans laquelle, initialement, il n'y a qu'une onde venant de la gauche et, au-delà du diffuseur – ou atome d'impureté –, il n'y a qu'une onde « transmise ». Nous allons essayer une solution pour laquelle $\delta = 0$. Nous pouvons certainement satisfaire toutes les équations pour les a_n, à l'exception des trois du milieu de l'Eq. (13.28), par les solutions d'essai suivantes

$$\begin{aligned} a_n \ (\text{pour } n < 0) &= e^{ikx_n} + \beta e^{-ikx_n}, \\ a_n \ (\text{pour } n > 0) &= \gamma e^{ikx_n}. \end{aligned} \tag{13.32}$$

La situation dont nous parlons est illustrée par la Fig. 13-6.

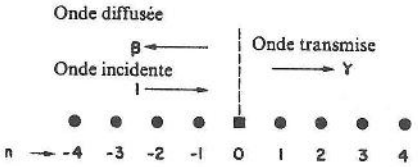


Fig. 13-6. Ondes dans un réseau à une dimension ayant un atome d'« impureté » à $n = 0$.

Si nous utilisons les formules de l'Eq. (13.32) pour a_{-1} et a_{+1}, les trois équations centrales de l'Eq. (13.28) nous permettront de calculer a_0 et les coefficients β et γ. Nous aurons ainsi trouvé une solution complète. Si nous posons $x_n = nb$, les trois équations qu'il nous faut résoudre sont

$$\begin{aligned}(E - E_0)\{e^{ik(-b)} + \beta e^{-ik(-b)}\} &= -A\{a_0 + e^{ik(-2b)} + \beta e^{-ik(-2b)}\},\\ (E - E_0 - F)a_0 &= -A\{\gamma e^{ikb} + e^{ik(-b)} + \beta e^{-ik(-b)}\},\\ (E - E_0)\gamma e^{ikb} &= -A\{\gamma e^{ik(2b)} + a_0\}.\end{aligned} \tag{13.33}$$

Rappelez-vous que E est donné en fonction de k par l'Eq. (13.30). En portant cette valeur de E dans les équations et en vous souvenant que $\cos x = 1/2\,(e^{ix} + e^{-ix})$, vous tirez de la première équation

$$a_0 = 1 + \beta; \tag{13.34}$$

et de la troisième

$$a_0 = \gamma. \tag{13.35}$$

Ces deux équations sont compatibles à condition que

$$\gamma = 1 + \beta \tag{13.36}$$

Cette équation nous dit que l'onde transmise (γ) est exactement l'onde initiale incidente (1) avec une onde supplémentaire (β) égale à l'onde réfléchie. Ce n'est pas toujours vrai, mais c'est ainsi pour une diffusion par un atome seulement. S'il y avait un amas d'atomes d'impureté, la quantité ajoutée à l'onde se propageant vers l'avant ne serait pas nécessairement égale à l'onde réfléchie.

Nous pouvons obtenir l'amplitude β de l'onde réfléchie à l'aide de l'équation centrale de l'Eq. (13.33); nous trouvons

$$\beta = \frac{-F}{F - 2iA \sin kb}. \tag{13.37}$$

Nous avons la solution complète pour le réseau avec un unique atome anormal.

Vous vous demandez peut-être comment l'onde transmise peut être « plus » que l'onde incidente, comme il apparaît dans l'Eq. (13.34). Mais souvenez-vous que β et γ sont des nombres complexes et que le nombre de particules dans une onde (ou plutôt la probabilité d'y trouver une particule) est proportionnel au carré du module de l'amplitude.

De fait, il n'y aura «conservation des électrons» que si

$$|\beta|^2 + |\gamma|^2 = 1. \tag{13.38}$$

Vous pouvez montrer que ceci est vrai pour notre solution.

13-7 Capture par une imperfection d'un réseau

Il existe un cas d'un intérêt particulier, qui peut se produire si F est un nombre négatif. Si l'énergie de l'électron à l'endroit de l'atome d'impureté (à $n = 0$) est plus faible qu'ailleurs, il peut y être capturé. En d'autres termes, si $(E_0 + F)$ est en dessous de la limite inférieure $(E_0 - 2A)$ de la bande d'énergie permise, l'électron peut alors se trouver «piégé» dans un état tel que $E < E_0 - 2A$. Une telle solution ne peut ressortir de ce que nous avons fait jusqu'à présent. Nous l'obtiendrons, par contre, en accordant au nombre k la possibilité d'être imaginaire dans la solution d'essai (13.15). Posons $k = i\kappa$. Cette fois encore, nous pourrons avoir des solutions différentes pour $n < 0$ et pour $n > 0$. Une solution possible pour $n < 0$ serait

$$a_n \text{ (pour } n < 0) = ce^{+\kappa x_n}. \tag{13.39}$$

Nous devons prendre le signe plus pour l'exposant; autrement l'amplitude augmenterait indéfiniment pour les valeurs négatives élevées de n. De même une solution possible pour $n > 0$ serait

$$a_n \text{ (pour } n > 0) = \tag{13.40}$$

Si nous portons ces solutions d'essai dans l'Eq. (13.28), toutes, à part les trois du milieu, sont satisfaites à condition que

$$E = E_0 - A(e^{\kappa b} + e^{-\kappa b}). \tag{13.41}$$

La somme des deux termes exponentiels étant toujours plus grande que deux, cette énergie est en dessous de la bande régulière et c'est ce que nous cherchons. Les trois équations restantes dans l'Eq. (13.28) sont satisfaites si $c = c'$ et si κ est choisi de telle sorte que

$$A(e^{\kappa b} - e^{-\kappa b}) = -F. \tag{13.42}$$

En combinant cette équation avec l'Eq. (13.41) nous obtenons l'énergie de l'électron piégé:

$$E = E_0 - \sqrt{4A^2 + F^2}. \tag{13.43}$$

L'électron piégé a une énergie unique – quelque peu en dessous de la bande de conduction.

Notez que nos amplitudes des Eq. (13.39) et (13.40) *ne* disent *pas* que l'électron piégé se trouve exactement là où se trouve l'atome d'impureté. La probabilité de trouver l'électron au niveau des atomes voisins est donnée par le carré de ces amplitudes. Pour un choix particulier des paramètres, elle pourrait varier comme indiqué par les barres verticales de la Fig. 13-7. C'est à l'endroit de l'atome d'impureté que la probabilité de trouver l'électron

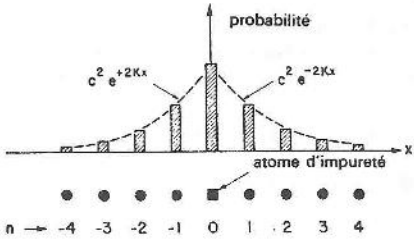


Fig. 13-7. Les probabilités relatives pour qu'un électron se trouve piégé autour des atomes voisins de l'atome d'impureté.

est la plus grande. Pour les atomes voisins, la probabilité tombe exponentiellement avec la distance depuis l'atome d'impureté. C'est un autre exemple de « barrière de pénétration ». D'un point de vue de la physique classique, l'électron n'a pas assez d'énergie pour s'échapper du « trou » d'énergie. Mais, en mécanique quantique, il peut prendre un peu de large.

13-8 Amplitudes de diffusion et états liés

Enfin, notre exemple peut servir à illustrer un point très utile actuellement en physique des particules de hautes énergies. Ce point concerne la relation entre les amplitudes de diffusion et les états liés. Supposez que nous ayons découvert – par l'expérience ou par l'analyse théorique – comment les pions diffusent sur les protons. Puis une nouvelle particule est découverte et quelqu'un se demande si ce ne pourrait pas être tout simplement une combinaison d'un pion et d'un proton maintenus ensemble dans un certain état lié (tout comme un électron est lié à un proton pour faire un atome d'hydrogène). Par état lié, nous entendons une association ayant une énergie inférieure à celle des deux particules libres.

Il y a une théorie générale qui affirme ceci: il existera un état lié à l'énergie pour laquelle deviendra infinie l'amplitude de diffusion que l'on obtient par extrapolation algébrique (en mathématique, on dit « continuation analytique ») dans les domaines d'énergie en dehors de la bande permise.

La signification physique est la suivante. Un état lié constitue une situation où il n'y a que des ondes attachées à un point, sans qu'aucune onde vienne de l'extérieur pour mettre en route ce système qui fonctionne tout seul. Le rapport entre ce que l'on appelle l'onde « diffusée » ou l'onde créée, d'une part, et l'onde « incidente » d'autre part, est infinie. Nous pouvons essayer cette idée dans notre exemple. Écrivons notre expression, Eq. (13.37) pour l'amplitude diffusée, directement en termes de l'énergie E de la particule diffusée (au lieu que ce soit en termes de k). Nous pouvons récrire ainsi l'Eq. (13.30)

$$2A \sin kb = \sqrt{4A^2 - (E - E_0)^2},$$

et l'amplitude diffusée devient

$$\beta = \frac{-F}{F - i\sqrt{4A^2 - (E - E_0)^2}}. \tag{13.44}$$

D'après la façon dont nous avons établi cette équation, nous ne devions l'utiliser que pour des états réels – ceux dont l'énergie est dans la bande permise, $E = E_0 \pm 2A$. Mais supposez qu'ayant oublié ce fait, nous étendions la formule dans le domaine «non physique» où $|E - E_0| > 2A$. Pour ce domaine non physique, nous pouvons écrire*

$$\sqrt{4A^2 - (E - E_0)^2} = i\sqrt{(E - E_0)^2 - 4A^2}.$$

L'«amplitude de diffusion», quoi qu'elle signifie, peut s'écrire

$$\beta = \frac{-F}{F + \sqrt{(E - E_0)^2 - 4A^2}}. \tag{13.45}$$

La question est maintenant: y a-t-il une énergie E pour laquelle β devienne infini (c'est-à-dire pour laquelle l'expression pour β a un «pôle»)? Oui, si du moins F est négatif, le dénominateur de l'Eq. (13.45) deviendra nul lorsque

$$(E - E_0)^2 - 4A^2 = F^2,$$

ou lorsque

$$E = E_0 \pm \sqrt{4A^2 + F^2}.$$

Le signe moins, nous donne exactement la valeur que nous avions trouvée dans l'Eq. (13.43) pour l'énergie de capture.

Et le signe plus? Il donne une énergie *au-dessus* de la bande permise. Et de fait, il y a là un autre état lié, et nous sommes passés à côté lorsque nous avons résolu les équations de l'Eq. (13.28). A vous de trouver l'énergie et les amplitudes a_n pour cet état lié.

La relation entre la diffusion et les états liés est l'un des fils directeurs les plus utiles dans les recherches actuelles pour une compréhension des observations expérimentales sur les nouvelles particules étranges.

---

* La question du signe à choisir est un détail technique; il dépend du signe permis pour κ dans les Eq. (13.39) et (13.40). Nous laissons de côté cette discussion.

14

Les semi-conducteurs

14-1 Électrons et trous dans les semi-conducteurs

14-2 Semi-conducteurs impurs

14-3 L'effet Hall

14-4 Jonctions de semi-conducteurs

14-5 Redressement du courant à une jonction de semi-conducteurs

14-6 Le transistor

Référence: C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, chapitres 13, 14, et 18.

14-1 Électrons et trous dans les semi-conducteurs

L'un des développements les plus remarquables et les plus spectaculaires au cours des dernières années a été l'application de la science de l'état solide à des progrès techniques dans les appareils électriques, tels par exemple, les transistors. L'étude des semi-conducteurs a amené la découverte de leurs propriétés utiles, et provoqué de très nombreuses applications pratiques. Ce domaine évolue si vite, que ce que nous vous disons aujourd'hui peut ne plus être correct l'année prochaine. Ce sera de toute façon incomplet. Et il est bien certain que la continuation de l'étude de ces matériaux rendra possible, d'année en année, beaucoup de choses nouvelles plus étonnantes encore. Ce chapitre ne vous aidera pas quant à la compréhension de ce qui est traité plus loin dans ce volume; mais vous trouverez certainement intéressant de voir qu'au moins une partie de ce que vous apprenez, a quelque rapport avec le monde pratique.

Il y a un très grand nombre de semi-conducteurs connus, mais nous nous occuperons principalement de ceux qui ont ajourd'hui la plus large application technique. Ce sont d'ailleurs les mieux compris et le fait de les avoir compris, nous donnera une certaine compréhension de beaucoup d'autres. Les substances semi-conductrices les plus communément utilisées aujourd'hui sont le silicium et le germanium. Ces éléments se cristallisent en un réseau de type diamant, c'est-à-dire une sorte de structure cubique dans laquelle les atomes sont reliés à leurs quatre voisins immédiats. Ce sont des isolants aux très basses températures – au voisinage du zéro absolu – cependant, à la température ambiante, ils sont un peu conducteurs de l'électricité. Ce ne sont pas des métaux; on les appelle des *semi-conducteurs*.

Si, d'une manière ou d'une autre, nous mettons un électron supplémentaire dans un cristal de silicium ou de germanium placé à la température ambiante, nous aurons exactement la situation décrite au chapitre précédent. L'électron sera capable de se promener à l'intérieur du cristal, sautant

du site d'un atome à un autre site voisin. A vrai dire, nous n'avons considéré que le comportement des électrons dans un réseau rectangulaire, les équations concernant les réseaux du silicium et du germanium seraient un peu différentes. Mais tous les points essentiels sont illustrés par les résultats sur le réseau rectangulaire.

Comme nous l'avons vu au chapitre 13, les énergies de ces électrons ne peuvent être qu'à l'intérieur d'une certaine bande – appelée *bande de conduction*. Dans cette bande, l'énergie est reliée au nombre d'ondes **k** (nombre d'ondes de l'amplitude de probabilité C) (voir Eq. 13.24), par

$$E = E_0 - 2A_x \cos k_x a - 2A_y \cos k_y b - 2A \cos k_z c. \qquad (14.1)$$

Les A sont les amplitudes pour les sauts dans les directions x, y et z; a, b et c sont les pas du réseau dans ces directions.

Pour des énergies voisines du bas de la bande permise, nous pouvons utiliser comme expression approchée de l'Eq. (14.1)

$$E = E_{min} + A_x a^2 k_x^2 + A_y b^2 k_y^2 + A_z c^2 k_z^2 \qquad (14.2)$$

(voir paragraphe 13-4).

Si nous considérons un mouvement de l'électron dans une direction donnée, les composantes de **k** ont alors des rapports constants et l'énergie est une fonction quadratique du nombre d'ondes de l'électron – et donc aussi, comme nous l'avons vu, de son impulsion. Nous pouvons écrire

$$E = E_{min} + \alpha k^2, \qquad (14.3)$$

où α est une certaine constante, et nous pouvons tracer le graphique de E en fonction de k comme sur la Fig. 14-1. Nous appellerons un graphique de ce type « diagramme d'énergie ». Un électron dans un état particulier d'énergie et d'impulsion se représente par un point tel que S sur la figure.

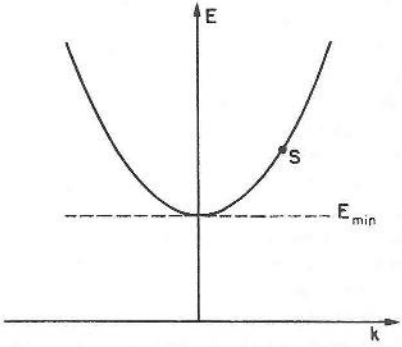


Fig. 14-1. Le diagramme d'énergie pour un électron dans un cristal isolant.

Nous aurons une situation très semblable, déjà mentionnée au chapitre 13, si nous *retirons* un électron d'un isolant neutre. Un électron peut alors sauter à partir d'un atome voisin et ainsi combler le « trou »; mais il laisse alors derrière lui un autre « trou ». Pour décrire ce processus, nous pouvons écrire l'amplitude pour trouver le *trou* à un atome particulier, en nous disant que le *trou* peut sauter d'un atome au suivant. (Évidemment, l'amplitude A pour que le trou saute de l'atome a à l'atome b

est exactement la même que l'amplitude pour qu'un électron à l'atome b saute dans le trou à l'atome a.) Le calcul est alors exactement le même pour le *trou* que pour l'électron en surplus et l'énergie du trou est reliée à son nombre d'ondes par cette même Eq. (14.1) ou (14.2) avec, bien entendu, des valeurs numériques différentes pour les amplitudes A_x, A_y et A_z. Le trou a une énergie reliée au nombre d'ondes de son amplitude de probabilité. Cette énergie est située à l'intérieur d'une bande restreinte, et au voisinage de la limite inférieure, elle varie comme le carré du nombre d'ondes – ou impulsion – c'est la Fig. 14-1. En refaisant le raisonnement du paragraphe 13-3, nous verrions que *le trou lui aussi se comporte comme une particule classique* ayant une certaine masse effective – à cela près que, dans un cristal non cubique, la masse depend de la direction du mouvement. Le trou se comporte donc comme une *particule positive* se déplaçant à travers le cristal. La charge de la particule-trou est positive parce qu'elle est située en un lieu ou il manque un électron: lorsqu'elle se déplace dans une direction, il y a en fait des électrons qui se déplacent dans la direction opposée.

Si nous mettons plusieurs électrons dans un cristal neutre, ils auront des mouvements très semblables à ceux des atomes d'un gaz de faible pression. S'ils ne sont pas très nombreux leurs interactions ne seront pas très importantes. Si nous mettons alors le cristal dans un champ électrique, les électrons commenceront à se déplacer, d'où un courant électrique. En fin de compte, ils vont tous se retrouver sur l'un des bords du cristal et s'il y a là une électrode métallique, ils seront collectés, laissant ainsi le cristal dans un état neutre.

De même, nous pourrions mettre beaucoup de trous dans un cristal. Ils vagabonderaient au hasard, à moins qu'il y ait un champ électrique. S'il y a un champ, ils vont s'écouler vers la borne négative et ils seront finalement « collectés » – ce qui se passe en réalité, c'est qu'ils sont neutralisés par les électrons de la borne métallique.

On peut aussi avoir à la fois des trous et des électrons. S'ils ne sont pas trop nombreux, ils iront chacun leur chemin. S'il y a un champ électrique, ils contribueront tous au courant. Pour des raisons évidentes, on appelle les électrons des porteurs négatifs et les trous des porteurs positifs.

Jusqu'à présent nous avons supposé que les électrons étaient apportés de l'extérieur dans le cristal ou qu'on les retirait pour faire les trous. Il est possible aussi de « créer » une paire électron-trou en enlevant à un atome neutre un électron lié et en le laissant à l'intérieur du cristal, mais à une certaine distance. Nous avons alors un électron libre et un trou libre et l'un et l'autre peuvent se déplacer comme nous en avons fait la description.

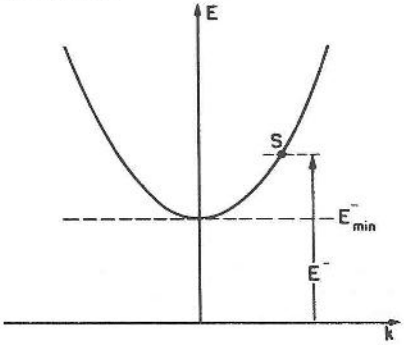


Fig. 14-2. E^- est l'énergie nécessaire pour « créer » un électron libre.

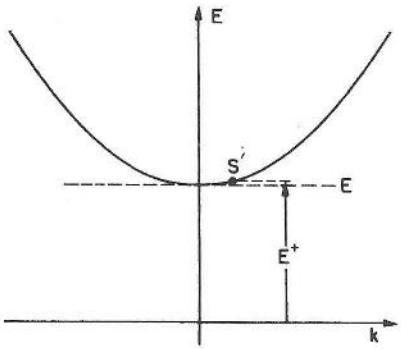


Fig. 14-3. E^+ est l'énergie nécessaire pour « créer » un trou dans l'état S'.

L'énergie nécessaire pour mettre un électron dans un état S – nous dirons pour « créer » l'état S – est l'énergie E^- indiquée sur la Fig. 14-2. C'est une certaine énergie supérieure à E^-_{min} . L'énergie nécessaire pour « créer » un trou dans un certain état S' est l'énergie E^+ de la Fig. 14-3 ; c'est une certaine énergie supérieure à E^+_{min}. Dès lors, si nous créons une paire dans les états S et S', l'énergie nécessaire est juste $E^- + E^+$.

La création de paires est chose courante (comme nous le verrons plus loin) et beaucoup de gens aiment bien regrouper dans un même graphique les Fig. 14-2 et 14-3 – l'énergie

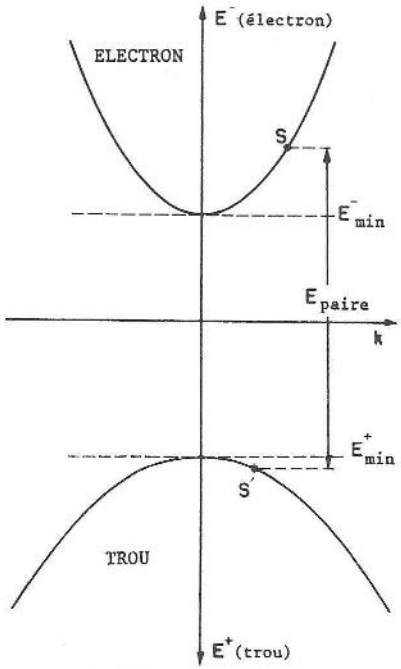


Fig. 14-4. Les diagrammes d'énergie pour un électron et un trou, réunis en un même graphique.

du *trou* est alors orientée *vers le bas*, bien qu'il s'agisse évidemment d'une énergie *positive*. Nous avons regroupé nos deux graphiques de cette manière dans la Fig. 14-4. L'intérêt de ce graphique est que l'énergie $E_{\text{paire}} = E^- + E^+$ nécessaire pour créer une paire avec l'électron dans l'état S et le trou dans l'état S', est tout simplement la distance verticale entre S et S' comme indiqué dans la Fig. 14-4. L'énergie minimum pour créer une paire s'appelle «énergie de gap»; c'est la somme $E^-_{\text{min}} + E^+_{\text{min}}$.

Vous verrez parfois un diagramme plus simple, appelé diagramme des niveaux d'énergie; on le trace lorsqu'on ne s'intéresse pas à la variable k. Un diagramme de ce type – présenté dans la Fig. 14-5 – ne montre que les énergies possibles pour les électrons et les trous*.

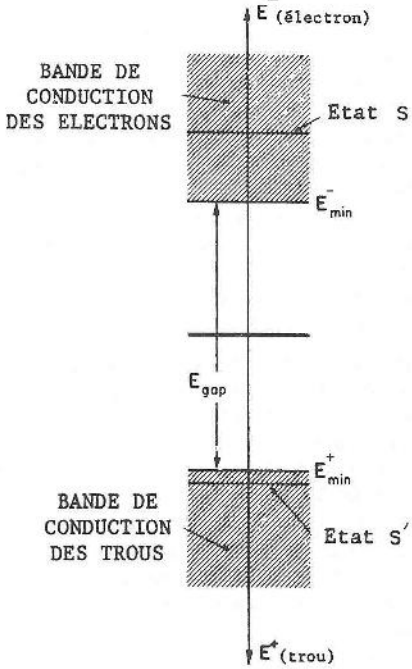


Fig. 14-5. Diagramme des niveaux d'énergie pour les électrons et les trous.

Comment les paires électron-trou peuvent-elles être créées? De diverses manières. Ainsi, des photons de lumière (ou de rayons X) peuvent être absorbés et créer une paire si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de gap. Le taux de production de paires est proportionnel à l'intensité de la lumière. Si l'on applique une tension entre deux électrodes plaquées sur une lame d'un cristal, les électrons et les trous seront entraînés

* Dans beaucoup de livres ce même diagramme d'énergie est interprété d'une manière différente. La coordonnée d'énergie ne concerne que *les électrons*. Au lieu de penser en terme de l'énergie du trou, on considère l'énergie qu'*aurait* l'électron s'il remplissait le trou. Cette énergie est *plus faible* que celle d'un électron libre – elle en diffère précisément par la quantité qui apparaît dans la Fig. 14-5. Avec cette interprétation l'énergie gap est l'énergie minimum qu'il faut donner *à un électron* pour le faire passer de son état lié à la bande de conduction.

vers ces électrodes. Le courant sera proportionnel à l'intensité de la lumière. Ce mécanisme est à la base du phénomène de photo-conductivité et du fonctionnement des cellules photo-électriques.

Des paires électron-trou peuvent aussi être produites par des particules de haute énergie. Quand une particule chargée, en mouvement rapide, – par exemple un proton ou un pion ayant des dizaines ou des centaines de MeV d'énergie – passe à travers un cristal, son champ électrique arrachera certains électrons de leur état lié, créant ainsi des paires électron-trou. Ces événements se reproduiront plusieurs centaines de milliers de fois par millimètre de trace. Après le passage d'une particule, on peut rassembler les porteurs, qui alors donneront lieu à un signal électrique. C'est ainsi que fonctionnent les compteurs à semi-conducteurs utilisés depuis peu pour les expériences de physique nucléaire. Ces compteurs ne sont pas nécessairement des semi-conducteurs, on peut aussi les faire avec des cristaux isolants. En fait, le premier de ces compteurs était constitué d'un cristal de diamant, lequel est un isolant à température ambiante. Il faut utiliser des cristaux très purs pour que les trous et les électrons puissent se déplacer librement vers les électrodes sans être capturés. Les semi-conducteurs de silicium et de germanium sont utilisés parce qu'on peut les produire avec un haut degré de pureté et dans des dimensions relativement grandes (de l'ordre du centimètre).

Nous nous sommes occupés jusqu'à présent des cristaux semi-conducteurs à des températures voisines du zéro absolu. A toute température non nulle, il y a un autre mécanisme de production de paires électron-trou. L'énergie de la paire peut être fournie par l'énergie thermique du cristal. Les vibrations thermiques du cristal peuvent transférer leur énergie à une paire – provoquant une création « spontanée ».

La probabilité par unité de temps qu'une quantité d'énergie aussi grande que l'énergie de gap E_{gap} soit concentrée en un site atomique est proportionnelle à $e^{-E_{\text{gap}}/\kappa T}$, où T est la température et κ la constante de Boltzmann (voir chapitre 40, Vol. I). Au voisinage du zéro absolu, cette probabilité est quasi nulle, mais au fur et à mesure que la température augmente, la probabilité de produire ces paires est de plus en plus grande. A toute température non nulle, la production devrait se poursuivre indéfiniment à un rythme constant, donnant indéfiniment de nouveaux porteurs positifs et négatifs. Mais bien sûr, ce n'est pas ce qui se passe car au bout d'un moment les électrons et les trous finissent par se rencontrer – l'électron tombe dans le trou et l'énergie en surplus est donnée au réseau. On dit qu'il y a « annihilation » de l'électron et du trou. Il y a une certaine probabilité par seconde, qu'un trou rencontre un électron et que les deux choses s'annihilent l'une l'autre.

Si le nombre d'électrons par unité de volume est N_n (n pour négatif) et si la densité de porteurs positifs est N_p, la chance par unité de temps pour qu'un électron et un trou se rencontrent et s'annihilent est proportionnelle au produit N_nN_p. A l'équilibre, ce taux doit être égal au taux de production des paires. Vous voyez qu'à l'équilibre le produit de N_n et N_p doit être égal au facteur de Boltzmann multiplié par une certaine constante:

$$N_nN_p = \text{const}\, e^{-E_{\text{gap}}/\kappa T}. \tag{14.4}$$

Quand nous disons une constante, nous voulons dire une presque constante. Une théorie plus complète – qui décrit plus en détails comment les électrons et les trous « se trouvent » les uns les autres – montre que la « constante » dépend légèrement de la température, mais la principale dépendance en température est contenue dans l'exponentielle.

Considérons, à titre d'exemple, un matériau pur, qui soit originellement neutre. A une température non nulle, vous vous attendriez à avoir le même nombre de porteurs positifs et négatifs, $N_n = N_p$. Chacun de ces nombres devrait ensuite varier avec la température comme $e^{-E_{gap}/2\kappa T}$. La variation de nombreuses propriétés d'un superconducteur – la conductivité par exemple – est déterminée principalement par le facteur exponentiel, car tous les autres facteurs varient beaucoup plus lentement avec la température. L'énergie gap pour le germanium est d'environ 0,72 eV et pour le silicium 1,1 eV.

A température ambiante, κT est environ 1/40 d'un électron-volt. A ces températures, il y a suffisamment de trous et d'électrons pour donner une conductivité notable, tandis que si l'on prend 30° K – soit un dixième de la température ambiante – la conductivité est imperceptible. L'énergie gap du diamant est 6 ou 7 eV; le diamant est donc un bon isolant à température ambiante.

14-2 Semi-conducteurs impurs

Nous avons jusqu'ici parlé de deux façons d'introduire des électrons supplémentaires dans un réseau cristallin qui soit idéalement parfait par ailleurs. L'une d'elles consistait à injecter l'électron à partir d'une source extérieure, l'autre à arracher un électron lié à un atome neutre, créant ainsi du même coup un électron et un trou. Il est possible de placer des électrons dans la bande de conduction d'un cristal d'une autre manière encore. Imaginez un cristal de germanium dans lequel l'un des atomes de germanium est remplacé par un atome d'arsenic. Les atomes de germanium ont une valence de 4 et la structure du cristal est contrôlée par les quatres électrons de valence. Par contre, l'arsenic a une valence de 5. Il se trouve qu'un atome d'arsenic isolé peut s'installer au sein du réseau de germanium (parce qu'il a à peu près la taille correcte), mais, ce faisant, il doit agir comme un atome de valence 4 – utilisant quatre de ses électrons de valence pour former les liaisons cristallines et laissant de côté le cinquième. Ce dernier électron est attaché de manière lâche – l'énergie de liaison est moins de 1/10 de volt. A température ambiante, l'électron a vite fait d'emprunter cette quantité d'énergie à l'énergie thermique du cristal et d'aller son chemin – en se déplaçant dans le réseau comme un électron libre. Un atome d'impureté tel que l'arsenic s'appelle un *site donneur* parce qu'il peut donner un porteur négatif au cristal. Si l'on ajoute à du germanium à l'état liquide une très petite quantité d'arsenic, le cristal qui se formera contiendra des sites donneurs d'arsenic régulièrement distribués; il se sera ainsi constitué au sein du cristal une certaine densité de porteurs négatifs.

Vous pourriez penser que ces porteurs seront balayés dès qu'un champ électrique, même faible, sera placé à travers le cristal. En fait, cela n'arrivera pas, car les atomes d'arsenic au sein du cristal ont chacun une charge positive. Si l'ensemble du cristal doit rester neutre, la densité moyenne des électrons porteurs négatifs doit rester égale à la densité des sites donneurs. Si vous mettez deux électrodes sur les bords d'un tel cristal et si vous y connectez une batterie, un courant s'établira; mais tandis que les électrons porteurs sont éliminés à un bout, de nouveaux électrons de conduction doivent s'introduire par l'électrode à l'autre bout, de sorte que la densité moyenne des électrons de conduction reste très voisine de la densité des sites donneurs.

Les sites donneurs ayant une charge positive, ils auront une certaine tendance à capturer quelques-uns des électrons de conduction, qui diffusent au

sein du cristal. Un site donneur peut donc agir comme un piège analogue à ceux dont nous avons discuté au paragraphe précédent. Mais si l'énergie de capture est suffisamment faible – comme c'est le cas pour l'arsenic – le nombre de porteurs capturés sera à tout instant une faible fraction du total. Pour une compréhension complète du comportement des semi-conducteurs, on doit tenir compte de cette capture. Cependant pour la suite de notre discussion, nous supposerons que l'énergie de capture est suffisamment faible et que la température est suffisamment élevée pour que tous les sites donneurs aient abandonné leurs électrons. Ce n'est bien sûr qu'une approximation.

Il est possible également d'insérer dans un cristal de germanium quelques atomes d'impureté dont la valence est 3, tel que l'aluminium. L'atome d'aluminium essaie d'agir comme un objet de valence 4, en s'emparant d'un électron. Il peut voler un électron à quelque atome de germanium voisin; il devient ainsi un atome chargé négativement et de valence effective 4. Et bien entendu, lorsqu'il vole l'électron à un atome de germanium, il y laisse un trou; et ce trou peut se promener au sein du cristal comme porteur positif. Un atome d'impureté qui peut produire un trou de cette façon s'appelle un *accepteur* car il «accepte» un électron. Si l'on ajoute à du germanium ou à du silicium à l'état liquide une petite quantité d'impureté d'aluminium, au cristal qui se formera se trouvera insérée une certaine densité de trous, qui pourront agir comme porteurs positifs.

Quand une impureté, de type donneur ou accepteur, est ajoutée à un semi-conducteur, on dit que le matériau a été «dopé».

Quand un cristal de germanium, ayant en son sein des impuretés de type donneur, est placé à température ambiante, certains des électrons de conduction proviennent de la création de paires électron-trou par effet thermique, d'autres sont dus aux sites donneurs. Les électrons provenant de ces deux sources sont bien sûr équivalents et c'est le nombre total N_n qui entre en ligne de compte dans le processus statistique qui conduit à l'état d'équilibre. Si la température n'est pas trop basse, le nombre des porteurs négatifs dus aux atomes d'impureté de type donneur est à peu près égal au nombre d'atomes d'impureté présents. A l'équilibre, l'Eq. (14.4) doit demeurer valide; pour une température donnée, le produit N_nN_p est déterminé. Cela implique que si nous ajoutons une impureté de type donneur, qui fait croître N_n, le nombre N_p de porteurs positifs devra décroître d'une quantité telle que N_nN_p reste inchangé. Si la concentration d'impureté est suffisamment grande, le nombre N_n de porteurs négatifs est déterminé par le nombre de sites donneurs et il est presque indépendant de la température – toute la variation dans le facteur exponentiel est fournie par N_p, bien qu'il soit beaucoup plus petit que N_n. Un cristal qui n'a d'autre impureté qu'une petite concentration d'impureté de type donneur aura une majorité de porteurs négatifs; un tel matériau s'appelle un semi-conducteur de «type-n».

Si une impureté de type accepteur est ajoutée à un réseau cristallin, quelques-uns des nouveaux trous vont annihiler, au cours de leur déplacement, quelques-uns des électrons libres produits par les fluctuations thermiques. Ce processus va continuer jusqu'à ce que l'Eq. (14.4) soit satisfaite. A l'équilibre, le nombre de porteurs positifs augmenté et celui des porteurs négatifs aura diminué, en laissant constant le produit. Un matériau avec un excés de porteurs positifs s'appelle un semi-conducteur de «type-p».

Si nous mettons sur un morceau de cristal semi-conducteur deux électrodes que nous connectons à une source de potentiel, il y aura un champ électrique à l'intérieur

du cristal. Le champ électrique provoquera un mouvement des porteurs positifs et négatifs et un courant électrique s'établira. Considérons d'abord ce qui se passe dans un matériau de type-n dans lequel il y a une grande majorité de porteurs négatifs. Pour ce type de matériau, nous pouvons ne pas nous occuper des trous; étant si peu nombreux, ils contribueront très peu au courant. Au sein d'un cristal idéal, les porteurs se déplaceraient sans aucune entrave. Par contre, dans un cristal réel, à température finie – et tout particulièrement pour un cristal ayant quelques impuretés – les électrons ne se déplacent pas tout à fait librement. Ils entrent continuellement en collision, ce qui les dévie de leurs trajectoires et modifie donc leurs impulsions. Ces collisions sont très exactement les diffusions dont nous avons parlé au chapitre précédent et qui se produisent sur toute irrégularité du réseau cristallin. Dans un matériau de type-n, les causes principales de diffusion sont précisément ces sites donneurs qui produisent les porteurs. Les électrons de conduction ayant une très faible différence d'énergie au niveau des sites donneurs, les ondes de probabilité sont diffusées en ces points. Cependant, même dans un cristal parfaitement pur, il y a dans le réseau (à toute température non nulle) des irrégularités dues aux vibrations thermiques. D'un point de vue classique, nous pouvons dire que les atomes sont alignés exactement sur un réseau régulier, mais qu'à tout instant ils sont légèrement décalés du fait des vibrations thermiques. L'énergie E_0 associée à chaque point du réseau dans la théorie que nous avons décrite au chapitre 13 varie un peu d'un point à l'autre, de sorte que les ondes d'amplitude de probabilité ne sont pas transmises parfaitement mais sont diffusées de manière irrégulière. Aux très hautes températures, ou bien pour des matériaux très purs, cette diffusion peut devenir importante, mais dans la plupart des matériaux dopés dont on se sert couramment les atomes d'impureté constituent la principale source de diffusion. Nous voudrions maintenant faire l'estimation de la conductivité électrique pour un matériau de ce type.

Quand on applique un champ électrique sur un semi-conducteur de type-n, chaque porteur négatif est accéléré par ce champ; il acquiert de la vitesse jusqu'à ce qu'il soit diffusé par l'un des sites donneurs. Autrement dit, les porteurs, qui d'ordinaire se déplacent au hasard avec leurs énergies thermiques, vont acquérir une vitesse moyenne de glissement le long des lignes de champ électrique, ce qui donnera lieu à un courant à travers le cristal. La vitesse de glissement est en général assez petite par rapport aux vitesses thermiques typiques et l'on peut donc estimer le courant en supposant constant le temps moyen qui s'écoule entre deux diffusions du porteur. Disons que le porteur négatif a pour charge électrique effective q_n. Dans un champ électrique $\mathcal{E}$, la force s'exerçant sur le porteur sera $q_n\mathcal{E}$. Au paragraphe 43-3 du Vol. I, nous avons calculé la vitesse moyenne de glissement dans ces mêmes conditions et nous avons trouvé $F\tau/m$, où F est la force s'exercant sur la charge, τ le temps moyen entre deux collisions et m la masse. Nous devrions utiliser la masse effective calculée au chapitre précédent, mais, ne cherchant qu'une approximation grossière, nous supposerons que la masse effective est la même pour toutes les directions. Nous la désignerons ici par m_n. Avec cette approximation, la vitesse moyenne de glissement sera

$$v_{\text{glissement}} = \frac{q_n\mathcal{E}\tau_n}{m_n}. \tag{14.5}$$

Connaissant la vitesse de glissement nous pouvons trouver le courant. La densité de courant électrique j est simplement la vitesse moyenne de glissement, que multiplie le nombre de porteurs par unité de volume N_n et

que multiplie encore la charge de chaque porteur. La densité de courant est donc

$$\boldsymbol{j} = N_n \boldsymbol{v}_{\text{glissement}} q_n \boldsymbol{\mathcal{E}} = \frac{N_n q_n^2 \tau_n}{m_n} \boldsymbol{\mathcal{E}}. \tag{14.6}$$

Nous voyons que la densité de courant est proportionnelle au champ électrique; un matériau semi-conducteur de ce type obéit à la loi d'Ohm. Le coefficient de proportionnalité entre $\boldsymbol{j}$ et $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ – la conductivité σ – est

$$\sigma = \frac{N_n q_n^2 \tau_n}{m_n}. \tag{14.7}$$

Pour un matériau de type-n, la conductivité est relativement indépendante de la température. Premièrement, le nombre N_n des porteurs dominants est déterminé essentiellement par la densité des donneurs dans le cristal (tant que la température n'est pas trop basse et qu'il n'y a donc pas trop de porteurs capturés). Deuxièmement, le temps moyen entre deux collisions τ_n est contrôlé principalement par la densité d'atomes d'impureté, laquelle est, bien sûr, indépendante de la température.

Tous ces raisonnements sont également applicables à un matériau de type-p, en ne changeant que les valeurs des paramètres qui apparaissent dans l'Eq. (14.7). Si des porteurs positifs et négatifs en nombres comparables sont présents en même temps, il nous faut ajouter les contributions provenant de chacun des types de porteurs. La conductivité totale sera donnée par

$$\sigma = \frac{N_n q_n^2 \tau_n}{m_n} + \frac{N_p q_p^2 \tau_p}{m_p}. \tag{14.8}$$

Pour des matériaux très purs, N_p et N_n seront presque égaux. Ils seront plus petits que dans un matériau dopé et la conductivité sera plus faible. Ces nombres varieront rapidement avec la température (proportionnellement à $e^{-E_{\text{gap}}/\kappa T}$, comme nous l'avons vu), la conductivité pourra donc changer de façon extrêmement rapide avec la température.

14-3 L'effet Hall

Qu'il y ait, dans une substance où les seuls objets relativement libres soient les électrons, un courant électrique porté par des trous ayant le comportement de particules positives, ce n'est vraiment pas banal. Nous aimerions donc décrire une expérience qui montre de manière assez claire que le signe des porteurs du courant électrique est vraiment positif. Supposez que nous ayons un bloc fait d'un matériau semi-conducteur – ce pourrait aussi être un métal – et que nous lui appliquions un champ électrique, de manière à entraîner un courant dans une certaine direction, disons la direction horizontale comme représentée dans la Fig. 14-6. Supposez que nous soumettions maintenant ce bloc à un champ magnétique orthogonal au courant, mettons perpendiculaire au plan de la figure. Les porteurs en mouvement subiront une force magnétique $q(\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B})$. Puisque la vitesse moyenne de glissement est orientée ou bien à droite ou bien à gauche – selon le signe de la charge du porteur –, la force magnétique moyenne sur les porteurs sera ou bien vers le haut ou bien vers le bas. Non, ceci n'est pas vrai! Pour les directions

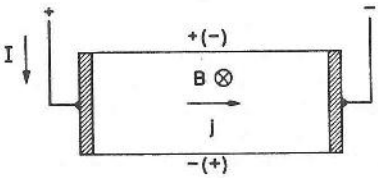


Fig. 14-6. L'effet Hall provient des forces magnétiques sur les porteurs.

du courant et du champ magnétique que nous avons supposées, la force magnétique sur les charges en mouvement sera toujours *vers le haut*. Les charges positives se déplaçant dans la direction de $\boldsymbol{j}$ (vers la droite) subiront une force vers le haut. Si le courant est porté par des charges négatives, celles-ci se déplaceront vers la gauche (pour le même signe du courant de conduction), elles subiront donc aussi une force vers le haut. Cependant, pour des conditions stables, il n'y aura pas de mouvement des porteurs vers le haut, car le courant ne peut s'écouler que de gauche à droite. Ce qui arrive c'est qu'au début quelques charges se dirigent vers le haut, provoquant une accumulation de charges sur la surface supérieure du semi-conducteur – une même densité de charges mais de signe opposé est par là-même créée sur la surface inférieure du cristal. Les charges s'accumulent sur les surfaces supérieure et inférieure jusqu'à ce que les forces électriques qu'elles produisent sur les charges en mouvement compensent exactement (en moyenne) la force magnétique de sorte que le courant s'écoule horizontalement. Les charges sur les surfaces supérieure et inférieure produiront une différence de potentiel verticalement à travers le cristal et on peut mesurer ce potentiel avec un voltmètre à haute résistance, comme indiqué dans la Fig. 14-7. Le signe de la différence de potentiel enregistrée par le voltmètre dépendra du signe des charges des porteurs qui sont responsables du courant.

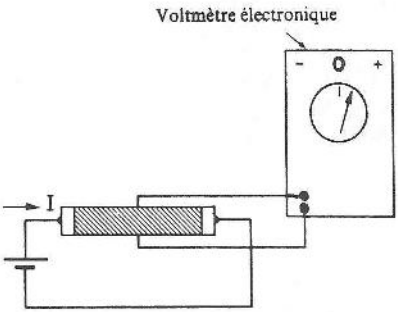


Fig. 14-7. Mesure de l'effet Hall.

Lorsque des expériences de ce genre ont été faites pour la première fois, on s'attendait à ce que le signe de la différence de potentiel soit négatif, comme prévu pour des électrons de conduction négatifs. Les gens furent donc très surpris de trouver que pour certains matériaux, le signe de la différence de potentiel était opposé. Il apparaissait donc que le porteur du courant était une particule ayant une charge positive. On comprend, après notre discussion sur les semi-conducteurs dopés, qu'un semi-conducteur de type-*n* doit produire une différence de potentiel dont le signe corresponde à des porteurs négatifs, et qu'un semi-conducteur de type-*p* doit produire une différence de potentiel opposée, puisque le courant est porté par des trous de charges positives.

L'anomalie de signe de la différence de potentiel dans l'effet Hall fut d'abord découverte pour un métal et non pour un semi-conducteur. On pensait que dans les métaux la conduction était toujours due aux électrons; or, on s'est aperçu que pour le beryllium la différence de potentiel était du mauvais signe. On sait aujourd'hui pourquoi dans certaines circonstances les « objets » responsables de la conduction peuvent être des trous, pour les métaux aussi bien que pour les semi-conducteurs. Bien qu'en fin de compte ce soient les électrons qui, dans un cristal, sont en mouvement, néanmoins la relation entre énergie et impulsion et la réaction à des champs extérieurs est exactement ce que l'on attendrait pour un courant électrique porté par des particules positives.

Voyons si nous pouvons donner une estimation quantitative de la différence de potentiel attendu par l'effet Hall. Si le voltmètre de la Fig. 14-7 ne tire qu'un courant négligeable, les charges à l'intérieur du semi-conducteur doivent alors se déplacer de gauche à droite, et la force magnétique verticale doit être exactement compensée par le champ électrique vertical que nous désignons par $\mathcal{E}_{tr}$ (le « tr » est pour « transversal »). Pour que ce champ électrique compense les forces magnétiques, il faut que l'on ait

$$\mathcal{E}_{tr} = -v_{\text{glissement}} \times B. \tag{14.9}$$

En utilisant la relation entre la vitesse de glissement et la densité de courant électrique donnée par l'Eq. (14.6), nous obtenons

$$\mathcal{E}_{tr} = -\frac{1}{qN} jB.$$

La différence de potentiel entre le haut et le bas du cristal est évidemment ce champ électrique multiplié par la hauteur du cristal. L'intensité du champ électrique $\mathcal{E}_{tr}$ dans le cristal est proportionnel à la densité de courant et à l'intensité du champ magnétique. La constante de proportionnalité $1/qN$ est appelé coefficient de Hall; on la représente habituellement par le symbole R_H. Le coefficient de Hall ne dépend que de la densité des porteurs – à condition qu'il y ait en forte majorité des porteurs d'un seul signe. La mesure de l'effet Hall constitue donc une méthode pratique pour la détermination expérimentale de la densité des porteurs dans un semi-conducteur.

14-4 Jonctions de semi-conducteurs

Nous voudrions maintenant aborder la question suivante: que se passe-t-il lorsque l'on prend deux morceaux de germanium ou de silicium dont les caractéristique internes sont différentes – dont les dopages diffèrent en nature ou en quantité – et qu'on les réunit de manière à former une « jonction »? Considérons d'abord ce qu'on appelle une jonction *p-n* dans laquelle nous avons, d'un côté un germanium de type-*p*, et de l'autre un germanium de type-*n* – comme indiqué par le schéma de la Fig. 14-8. A vrai dire, il n'est guère possible de réunir des morceaux de cristaux disjoints de manière à obtenir un contact uniforme au niveau atomique. En réalité, les jonctions sont faites d'un seul cristal que l'on modifie différemment dans deux régions. Une méthode consiste à « ajouter » au liquide quelque impureté de dopage adéquate, mais seulement après qu'une moitié du cristal soit déjà formée. Une autre méthode consiste à enduire la surface du cristal d'une couche d'élément d'impureté et à chauffer ensuite le cristal, de sorte que certains atomes d'impureté

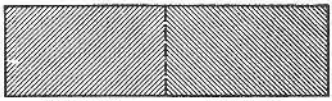


Fig. 14-8. Une jonction *p-n*.

diffusent à l'intérieur. La zone de transition entre les deux régions pour les jonctions réalisées par l'une ou l'autre de ces deux méthodes est relativement floue, bien qu'on puisse arriver à des épaisseurs de l'ordre de 10^{-4} centimètres. Pour nos considérations ultérieures, nous imaginerons une situation idéale, dans laquelle les deux régions du cristal se rejoignent le long d'une frontière nettement définie.

Du côté-*n*, de cette jonction *p-n*, il y a des électrons libres qui peuvent se déplacer à leur guise et il y a aussi des sites donneurs fixes qui équilibrent la charge électrique totale. Du côté-*p*, il y a des trous libres qui se déplacent à leur guise et un nombre égal de sites accepteurs négatifs qui assurent l'équilibre des charges. C'est du moins l'état des choses avant que nous mettions les deux matériaux en contact. Dès que nous les aurons réunis, la situation sera modifiée au voisinage de la frontière. Lorsque les électrons du matériau de type-*n* arrivent à la frontière, ils ne seront pas réfléchis vers l'intérieur comme ils le seraient s'il s'agissait d'une surface libre; ils peuvent pénétrer dans la région de type-*p*. Il y aura donc une certaine tendance à la diffusion de certains électrons du matériau de type-*n* vers le matériau de type-*p*, dans lequel les électrons sont moins nombreux. Ceci ne peut pas continuer indéfiniment, car au fur et à mesure que l'on perd des électrons du côté-*n*, la charge globale, positive, s'y accroît créant en fin de compte un potentiel électrique qui retarde la diffusion des électrons vers le côté-*p*. Parallèlement, les porteurs positifs du matériau de type-*p* peuvent diffuser à travers la jonction vers le matériau de type-*n*. Ce faisant, ils laissent derrière eux un excès de charges négatives. Pour les conditions d'équilibre, le courant total de diffusion doit être nul. Ceci est réalisé par les champs électriques qui s'établissent de manière à ramener les porteurs positifs vers le matériau de type-*p*.

Les deux processus de diffusion que nous avons décrits ont cours simultanément et vous remarquerez qu'ils agissent l'un et l'autre dans une direction qui amène le matériau de type-*n* à se charger positivement et celui de type-*p* négativement. Du fait de la conductivité finie du matériau semi-conducteur, la zone de transition entre les potentiels de la région-*p* et de la région-*n*, sera relativement étroite de part et d'autre de la frontière; chacun des blocs aura dans son ensemble un potentiel relativement uniforme. Imaginons un axe x dans une direction perpendiculaire à la surface de séparation. Le potentiel électrique variera le long de x comme indiqué dans la Fig. 14-9(b). Nous avons aussi montré dans la partie (c) de la figure, la variation attendue pour la densité N_n des porteurs n et la densité N_p des porteurs p. Loin de la jonction, les densités N_p et N_n doivent être simplement les densités que l'on attendrait pour les blocs de matériaux pris individuellement aux conditions d'équilibre pour la même température. (Nous avons établi la figure pour une jonction dans laquelle le matériau de type-*p* est plus lourdement dopé que celui de type-*n*). Du fait du gradient de potentiel à la jonction, les porteurs positifs doivent escalader une colline de potentiel pour atteindre le côté de type-*p*. Ceci implique que pour les conditions d'équilibre, il ne peut y avoir autant de porteurs positifs dans le matériau de type-*n* qu'il y en a dans celui de type-*p*. Nous souvenant des lois de la mécanique quantique, nous nous attendons à ce que le rapport entre les densités des porteurs de type-*p*, d'un côté et de l'autre, soit donné par

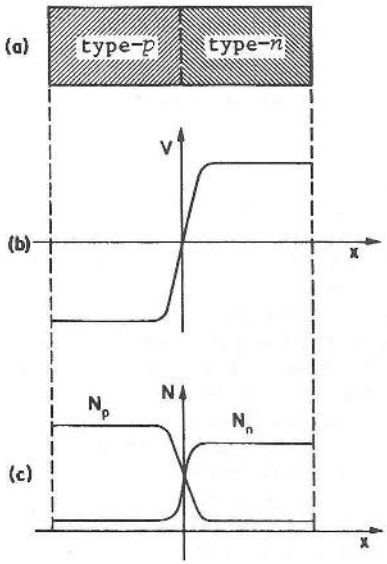


Fig. 14-9. Le potentiel électrique et les densités de porteurs dans une jonction de semi-conducteur non polarisée.

l'équation suivante:

$$\frac{N_p(\text{côté-}p)}{N_p(\text{côté-}n)} = e^{-q_p V/\kappa T}. \tag{14.10}$$

Le produit $q_p V$ au numérateur de l'exponentiel est simplement l'énergie nécessaire pour faire franchir à une charge q_p une différence de potentiel V.

Nous avons une équation tout à fait semblable pour les densités des porteurs de type-n:

$$\frac{N_n(\text{côté-}n)}{N_n(\text{côté-}p)} = e^{-q_n V/\kappa T}. \tag{14.11}$$

Si nous connaissons les densités dans chacun des deux matériaux pour les conditions d'équilibre, nous pouvons utiliser l'une ou l'autre des équations ci-dessus pour déterminer la différence de potentiel au travers de la jonction.

Notez que les Eq. (14.10) et (14.11) ne donneront une même valeur pour la différence de potentiel V qu'à la condition que le produit $N_p N_n$ soit le même pour le côté-p et pour le côté-n. (Rappelez-vous que $q_n = -q_p$.) Mais, nous avons vu plus haut que ce produit ne dépend que de la température et de l'énergie de gap du cristal. Les deux équations sont donc compatibles, donnant une même valeur pour la différence de potentiel, pourvu que les deux côtés du cristal soient à la même température.

Du fait de la différence de potentiel entre les deux côtés de la jonction, la chose ressemble à une batterie. Si nous branchons un fil, une extrémité sur le côté-n et l'autre sur le côté-p, peut-être obtiendrons-nous un courant électrique. Ce serait assez bien, car le courant s'écoulerait indéfiniment sans rien consommer et nous aurions une source infinie d'énergie, en violation du second principe de thermodynamique! Cependant, si vous branchez un fil, entre le côté-p et le côté-n il n'y a pas de courant.

Et la raison en est facile à voir. Imaginons d'abord un fil fait d'un matériau non dopé. Quand nous branchons ce fil à la région de type-*p*, nous constituons une jonction. Il y aura une différence de potentiel au travers de cette jonction. C'est, mettons, juste la moitié de la différence de potentiel entre le matériau de type-*p* et celui de type-*n*. Quand nous branchons notre fil non dopé à la région de type-*p*, il y a aussi une différence de potentiel à cette jonction – à nouveau la moitié de la chute de potentiel à travers la jonction *p-n*. Les différences de potentiel aux diverses jonctions s'ajustent de manière à ce qu'il n'y ait pas de flux de courant dans le circuit. Quelle que soit la nature du fil que vous utilisez pour réunir les deux côtés de la jonction *n-p*, vous constituez deux nouvelles jonctions et, pour autant que toutes ces jonctions soient à la même température, les sauts de potentiel aux jonctions se compensent les unes les autres et aucun courant ne s'établira dans le circuit. Il apparaît cependant – si vous étudiez les choses de près – que des courants s'établiront si certaines des jonctions sont à des températures différentes des autres. Certaines jonctions seront chauffées par ce courant, d'autres seront refroidies et de l'énergie thermique sera transformée en énergie électrique. Cet effet est responsable du fonctionnement des thermo-couples que l'on utilise pour mesurer les températures, et du fonctionnement des générateurs thermo-électriques. Cet effet est aussi utilisé pour la fabrication de petits réfrigérateurs.

Si nous ne pouvons pas mesurer la différence de potentiel entre les deux côtés d'une jonction *n-p*, comment pouvons-nous être vraiment sûrs que le gradient de potentiel indiqué dans la Fig. 14-9 existe? Une méthode consiste à exposer la jonction à la lumière. Quand des photons de lumière sont absorbés, ils peuvent produire une paire électron-trou. Dans le champ électrique intense qui existe à la jonction (égal à la pente de la courbe de potentiel dans la Fig. 14-9), le trou sera attiré vers la région de type-*p* et l'électron vers la région de type-*n*. Si les deux côtés de la jonction sont maintenant réunis à un circuit extérieur, ces charges supplémentaires alimenteront un courant. L'énergie de la lumière sera transformée dans la jonction en énergie électrique. Les cellules solaires qui fournissent de la puissance électrique pour le fonctionnement de quelques-uns de nos satellites fonctionnent sur ce principe.

Dans notre discussion sur le fonctionnement d'une jonction de semi-conducteur, nous avons supposé que les électrons et les trous agissent plus ou moins indépendamment – à cela près qu'ils s'arrangent pour établir l'état d'équilibre. Quand nous décrivions le courant produit par exposition de la jonction à la lumière, nous supposions qu'un électron ou un trou produits dans la région de la jonction arriveraient dans le sein du cristal avant d'être annihilé par le porteur de polarité opposée. Dans le voisinage immédiat de la jonction, où la densité des porteurs des deux signes est à peu près égale, l'effet d'annihilation électron-trou (que l'on désigne souvent par « recombinaison ») est un effet important qu'il faut considérer avec soin dans une analyse détaillée des jonctions de semi-conducteurs. Nous avons supposé qu'un trou ou un électron produits au voisinage d'une jonction ont une bonne chance d'arriver dans le sein du cristal avant d'être recombinés. Le temps nécessaire pour qu'un électron ou un trou trouvent un partenaire et s'annihilent, se situe typiquement dans le domaine allant de 10^{-3} à 10^{-7} secondes. Ce temps, incidemment, est beaucoup plus long que le temps moyen entre deux collisions avec des sites de diffusion, pour le type de cristal que nous avons utilisé dans l'analyse de la conductivité.

Dans une jonction *n-p* typique, le temps pour qu'un électron ou un trou formé dans la région de la jonction soit expédié au sein du cristal est en général beaucoup plus court que le temps de recombinaison. La plupart des paires contribueront donc au courant extérieur.

14-5 Redressement du courant à une jonction de semi-conducteurs

Nous voudrions maintenant montrer comment une jonction *p-n* peut agir comme redresseur. Si nous mettons un voltage à travers une jonction, un courant très intense s'établira si la polarité est dans une direction et il y aura par contre un courant très faible si le même voltage est appliqué dans la direction opposée. Si un voltage alternatif est appliqué à travers la jonction, le courant s'établira principalement dans une direction – le courant est « redressé ». Regardons à nouveau ce qui se passe pour les conditions d'équilibre décrites par les graphiques de la Fig. 14-9. Dans le matériau de type-*p*, il y a une forte concentration N_p de porteurs positifs. Ces porteurs se déplacent ça et là, et, à chaque seconde, certains d'entre eux s'approchent de la jonction. Ce courant de porteurs positifs qui s'approchent de la jonction est proportionnel à N_p. Cependant, la plupart d'entre eux sont rejetés en arrière par la forte colline de potentiel à la jonction; seule la fraction $e^{-qV/kT}$ réussit à traverser. Il y a aussi un courant de porteurs positifs s'approchant de la jonction depuis l'autre côté. Ce courant est, lui-aussi, proportionnel à la densité de porteurs positifs dans la région de type-*n*, mais cette densité est ici beaucoup plus faible que la densité, du côté de type-*p*. Quand les porteurs positifs s'approchent de la jonction à partir du côté de type-*n*, ils y trouvent une colline de pente négative et ils descendent immédiatement cette pente en direction du côté de type-*p*. Désignons ce courant par I_0. A l'équilibre, les courants pour les deux directions sont égaux. Nous devons donc avoir la relation suivante:

$$I_0 \sim N_p(\text{côté} - n) = N_p(\text{côté} - p)e^{-qV/kT}. \tag{14.12}$$

Vous noterez que cette équation est en fait exactement la même que l'Eq. (14.10). Nous l'avons simplement établie d'une manière différente.

Supposez maintenant que nous diminuions le voltage du côté-*n* de la jonction d'une quantité ΔV – ce que nous pouvons réaliser en appliquant à la jonction un potentiel extérieur. La différence de potentiel à travers la colline de potentiel n'est plus V mais V-ΔV. Le courant des porteurs positifs passant du côté-*p* au côté-*n*, aura cette nouvelle différence de potentiel dans son facteur exponentiel. Désignant ce courant par I_1, nous avons

$$I_1 \sim N_p(\text{côté} - p)e^{-q(V-\Delta V)/kT}.$$

Ce courant est plus grand que I_0, par un facteur qui est exactement $e^{q\Delta V/kT}$. Nous avons entre I_0 et I_1 la relation suivante:

$$I_1 = I_0 e^{+q\Delta V/kT}. \tag{14.13}$$

Le courant en provenance du côté-*p* s'accroît exponentiellement en fonction du voltage extérieur. Par contre, le courant des porteurs positifs en provenance du côté-*n* reste constant, tant que ΔV n'est pas trop élevé. Quand ces porteurs s'approchent de la barrière, ils continuent d'y trouver une pente de potentiel descendante et ils tombent tous du côté-*p*.

(Si ΔV était plus grand que la différence naturelle de potentiel V, la situation deviendrait autre, mais nous n'analyserons pas ce qui se passe pour ces potentiels élevés.) Le courant total I des porteurs positifs qui passent au travers de la jonction est alors la différence entre les courants provenant de l'un et l'autre côté:

$$I = I_0(e^{+q\Delta V/\kappa T} - 1). \tag{14.14}$$

Le courant total I des trous va vers la région de type-n. Une fois là, les trous diffusent au sein de la région n, où ils sont finalement annihilés par les porteurs majoritaires de type-n – les électrons. Les électrons perdus du fait de cette annihilation seront compensés par un courant d'électrons provenant de la borne électrique branchée sur le matériau de type-n.

Quand ΔV est nul, le courant total donné par l'Eq. (14.14) est nul. Pour ΔV positif, le courant s'accroît rapidement en fonction du voltage appliqué. Pour ΔV négatif, le courant change de signe, mais le terme exponentiel devient rapidement négligeable et le courant négatif ne dépasse jamais I_0 – ce qui, dans le cadre de nos hypothèses, est assez faible. Ce courant inverse I_0 est limité par la faible densité des porteurs minoritaires du côté-n de la jonction.

Si vous refaites exactement la même analyse pour le courant des porteurs négatifs qui traversent la jonction, d'abord sans potentiel extérieur et ensuite avec une faible différence de potentiel appliquée ΔV, vous obtiendrez à nouveau une équation tout à fait semblable à (14.14) pour le courant total d'électrons. Le courant total étant la somme des contributions dues à chacun des deux types de porteurs, l'Eq. (14.14) restera vraie pour le courant total, si du moins l'on identifie I_0 au courant maximum qui peut circuler lorsque le voltage est inversé.

La courbe caractéristique courant-voltage de l'Eq. (14.14) est donnée dans la Fig. 14-10. Elle montre le comportement typique des diodes à l'état solide – telles que celles qui sont utilisées dans les

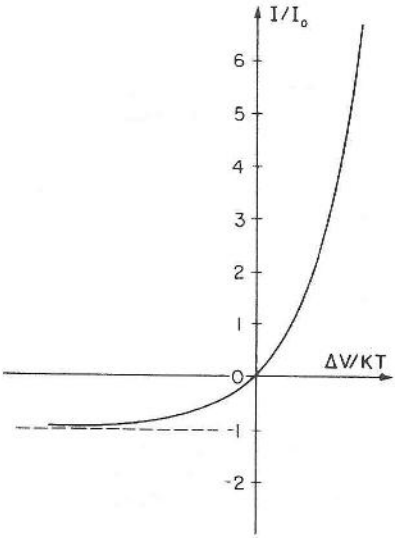


Fig. 14-10. Le courant au travers d'une jonction en fonction du voltage appliqué.

ordinateurs modernes. Il nous faut remarquer que l'Eq. (14.14) n'est vraie que pour les faibles voltages. Lorsque les voltages sont du même ordre ou plus grands que la différence de voltage interne naturelle V, d'autres effets interviennent et le courant n'obéit plus à cette simple équation.

Incidemment, vous vous souvenez que nous avions obtenu cette même Eq. (14.14) lorsque nous avons étudié le « redresseur mécanique » – à cliquet et roue à rochet – au chapitre 46 du volume I. Nous obtenons la même équation dans les deux situations, car les processus physiques sont très similaires.

14-6 Le transistor

L'application la plus importante des semi-conducteurs est sans doute le transistor. Le transistor consiste en deux jonctions de semi-conducteurs très voisines l'une de l'autre. Son fonctionnement repose en partie sur les mêmes principes que ceux que nous venons de décrire au sujet de la diode de semi-conducteurs – la jonction redresseur. Imaginez que nous construisions une petite barre de germanium avec trois régions distinctes, une région de type p, une région de type n et une autre région de type p, comme indiqué dans la Fig. 14-11(a). Cette combinaison s'appelle un transistor p-n-p. Chacune des deux jonctions dans le transistor aura un comportement très semblable à celui que nous avons décrit au paragraphe précédent. En particulier, il y aura un gradient de potentiel à chaque jonction, avec une chute de potentiel de la région de type-n vers chaque région de type-p. Si les deux régions de type-p ont les mêmes propriétés internes, la variation du potentiel le long du cristal se présentera comme indiqué par le schéma de la Fig. 14-11(b).

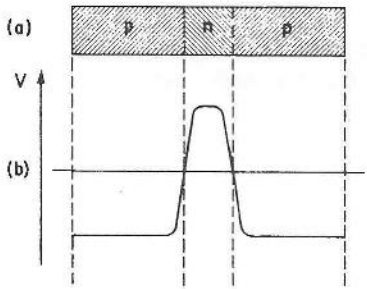


Fig. 14-11. La distribution de potentiel dans un transistor en l'absence de voltage extérieur.

Imaginons maintenant que nous connections chacune des trois régions à des sources de potentiel extérieures comme indiqué dans la partie (a) de la Fig. 14-12. Nous mesurerons tous les voltages à partir de l'électrode reliée à la région-p de gauche, laquelle sera donc par définition au potentiel zéro. Nous appellerons cette électrode l'*émetteur*. La région de type-n, appelée la *base*, est reliée à un potentiel légèrement négatif. La région de type-p de droite, appelé *collecteur*, est connectée à un potentiel un peu plus fortement négatif. Dans ces conditions, la variation du potentiel le long du cristal se présente comme indiqué par le graphique de la Fig. 14-12(b).

Voyons d'abord ce qui arrive aux porteurs positifs dont le comportement décidera, pour l'essentiel, du fonctionnement du transistor p-n-p. Puisque l'émetteur est à un potentiel légèrement plus positif que la base, il s'établira un courant de porteurs positifs allant de la région de l'émetteur à celle de la base. Ce courant sera relativement grand

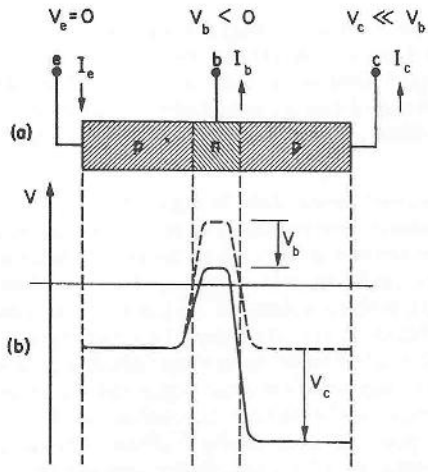


Fig. 14-12. La distribution de potentiel dans un transistor en fonctionnement.

car nous avons une jonction soumise à un « voltage dans le bon sens » – ce qui correspond à la partie de droite du graphique de la Fig. 14-10. Dans ces conditions, les porteurs positifs, ou trous, seront « émis » par la région de type-*p* vers la région de type-*n*. Vous pourriez penser que ce courant va s'écouler hors de la région-*n* par l'électrode *b* de la base. Cependant, c'est là qu'intervient le secret du transistor. Le transistor est construit de manière à ce que la région de type-*n* soit extrêmement mince – typiquement de l'ordre de 10^{-3} cm ou moins – beaucoup plus étroite que ses dimensions transversales. Il en résulte que les trous qui pénètrent dans la région-*n* ont une très bonne chance d'atteindre l'autre jonction avant d'être annihilés par les électrons de la région de type-*n*. Lorsqu'ils atteignent la frontière de droite de la région-*n*, ils y trouvent un potentiel à forte pente descendante et ils tombent donc immédiatement dans la région de type-*p* sur la droite. Ce côté du cristal est appelé collecteur car il « collecte » les trous après leur diffusion à travers la région-*n*. Dans un transistor typique, la quasi-totalité du courant de trous qui provient de l'émetteur et entre dans la base est collectée dans la région du collecteur; seule une fraction de pour-cent contribue au courant total de la base. La somme des courants de la base et du collecteur est, bien sûr, égale au courant de l'émetteur.

Essayez maintenant d'imaginer ce qui se passe si nous varions légèrement le potentiel V_b de l'électrode reliée à la base. Comme nous sommes sur une partie à forte pente de la courbe dans la Fig. 14-10, une petite variation du potentiel V_b provoquera un assez grand changement dans le courant de l'émetteur I_e. Comme le voltage du collecteur V_c est beaucoup plus négatif que le voltage de la base, ces faibles variations du potentiel n'affecteront pas sensiblement la falaise abrupte de potentiel entre la base et le collecteur. La plupart des porteurs positifs émis vers la région *n* continueront d'être capturés par le collecteur. Ainsi, quand nous faisons varier le potentiel de l'électrode de la base, une variation correspondante affecte le courant du collecteur I_c. Cependant, le point essentiel consiste en ce que le courant de base I_b reste toujours une faible fraction du courant du collecteur. Le transistor est un amplificateur; un faible courant I_b introduit dans l'électrode de la base donne un fort courant – quelque chose comme 100 fois plus grand – à l'électrode du collecteur.

Et les électrons – ces porteurs négatifs que nous avons négligés jusqu'à présent –? Notez d'abord que nous ne nous attendons à aucun courant notable d'électrons entre la base et le collecteur. Avec un voltage négatif élevé sur le collecteur, les électrons de la base auraient à escalader une très haute falaise d'énergie potentielle et la probabilité qu'ils y arrivent est très faible. Il y a un très faible courant d'électrons vers le collecteur.

Par contre, les électrons dans la base *peuvent* passer dans la région de l'émetteur. De fait, vous pourriez vous attendre à un courant d'électrons dans cette direction qui soit comparable au courant de trous qui va de l'émetteur à la base. Un tel courant d'électrons n'est pas utile, il est même au contraire nuisible car il accroît le courant total de base nécessaire pour une valeur donnée du courant de trous vers le collecteur. Le transistor est donc conçu de manière à minimiser le courant d'électrons vers l'émetteur. Le courant d'électrons est proportionnel à N_n (base), c'est-à-dire à la densité des porteurs négatifs dans le matériau de la base; par contre le courant de trous vers l'émetteur dépend de N_p (émetteur), densité des porteurs positifs dans la région de l'émetteur. En utilisant un dopage relativement faible dans le matériau de type-*n*, on peut rendre N_n(base) beaucoup plus faible que N_p(émetteur). (Le fait que la région de la base soit très fine aide aussi beaucoup, car le déplacement rapide des trous de cette région vers le collecteur accroît de façon sensible le courant moyen de trous de l'émetteur vers la base, tandis que le courant d'électrons n'est pas affecté par cela.) Le résultat global est que l'on peut faire en sorte que le courant d'électrons à travers la jonction émetteur-base soit beaucoup plus faible que le courant de trous, et qu'ainsi les électrons ne jouent pas de rôle notable dans le fonctionnement du transistor *p-n-p*. C'est essentiellement le mouvement des trous qui détermine les courants et le transistor agit comme un amplificateur selon le mécanisme décrit plus haut.

Il est possible également de faire un transistor où les matériaux de type-*p* et de type-*n* soient intervertis. On a alors ce qu'on appelle un transistor de type *n-p-n*. Dans un transistor *n-p-n* les principaux courants sont portés par les électrons qui s'écoulent de l'émetteur vers la base et de là vers le collecteur. De toute évidence, tous les raisonnements que nous avons faits à propos du transistor *p-n-p* s'appliquent aussi au transistor *n-p-n* si les potentiels sur les électrodes sont choisis avec des signes opposés.

15

L'approximation des particules indépendantes

15-1 Les fonctions d'onde de spins

15-2 Les fonctions d'onde à deux spins

15-3 Les particules indépendantes

15-4 La molécule de benzène

15-5 D'autres exemples de chimie organique

15-6 Autres utilisations de l'approximation

15-1 Les fonctions d'onde de spins

Au Chapitre 13, nous avons établi la théorie de la propagation d'un électron ou de quelque autre « particule » – par exemple une excitation atomique – à travers un réseau cristallin. Au dernier chapitre, nous avons appliqué cette théorie aux semi-conducteurs. Mais, en traitant de situations où beaucoup d'électrons sont présents, nous avons ignoré leurs interactions réciproques. Il s'agit là bien sûr d'une approximation. Dans ce chapitre, nous mènerons plus loin la discussion sur cette idée que les interactions entre les électrons peuvent être négligées. Nous en profiterons pour vous montrer d'autres applications de la théorie de la propagation des particules. Étant donné que, pour l'essentiel, nous continuerons à ignorer les interactions entre particules, il y aura très peu de choses vraiment nouvelles dans ce chapitre à part quelques applications nouvelles. Cependant, le premier exemple que nous allons traiter constitue un cas où il est possible d'écrire exactement les équations correctes bien qu'il y ait plus d'une « particule » présente. Sur ces équations nous pourrons voir ce qu'implique l'approximation consistant à ignorer les interactions. Mais nous n'analyserons pas ce problème très à fond.

Comme premier exemple, nous allons considérer une « onde de spin » dans un cristal ferromagnétique. Nous avons discuté de la théorie du ferromagnétisme au chapitre 36 du volume II. A température nulle, tous les spins des électrons qui contribuent au magnétisme au sein du cristal ferromagnétique sont parallèles. Il y a une énergie d'interaction entre les spins, laquelle est minimum lorsque tous les spins sont orientés vers le bas. Cependant, à toute température non nulle, il y a une certaine chance pour que certains des spins soient retournés. Nous avons calculé la probabilité d'une manière approchée, au chapitre 36. Cette fois nous décrirons la théorie quantique – vous verrez donc ce que vous auriez à faire si vous vouliez résoudre le problème de façon plus exacte. (Nous continuerons d'idéaliser la situation

puisque nous supposerons que les électrons sont localisés à l'endroit des atomes et que les spins n'interagissent qu'avec les spins voisins.)

Nous considérons un modèle dans lequel tous les électrons à l'endroit d'un atome sont associés par paires à l'exception d'un seul, de sorte que tous les effets magnétiques proviennent d'un unique électron de spin-1/2 par atome. Nous supposons de plus que ces électrons sont localisés aux emplacements des atomes dans le réseau. Ce modèle correspond à peu près au cas du nickel métallique.

Nous supposerons aussi qu'il y a une interaction entre chaque électron et ses voisins immédiats, ce qui donne une contribution à l'énergie du système

$$E = -\sum_{i,\,j} K\boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j, \tag{15.1}$$

où les $\boldsymbol{\sigma}$ représentent les spins et la sommation s'étend sur toutes les paires d'électrons immédiatement voisines. Nous avons déjà eu affaire à ce genre d'énergie d'interaction, quand nous avons étudié la séparation hyperfine de l'hydrogène causée par l'interaction des moments magnétiques de l'électron et du proton dans l'atome. Nous l'avions écrite sous la forme $A\boldsymbol{\sigma}_e \cdot \boldsymbol{\sigma}_p$. Maintenant, pour une paire donnée, mettons les électrons à l'atome 4 et à l'atome 5, le hamiltonien serait $-K\boldsymbol{\sigma}_4 \cdot \boldsymbol{\sigma}_5$. Nous avons un terme de ce type pour chaque paire et le hamiltonien est la somme de ces termes pour chaque paire interagissante (comme l'on s'y attendrait pour des énergies classiques). L'énergie est écrite avec le facteur $-K$ de manière à ce que K positif corresponde au ferromagnétisme où l'énergie minimum correspond à la situation de spins voisins parallèles. Dans un cristal réel, il peut y avoir d'autres termes dus aux interactions avec des électrons juste au-delà des voisins immédiats, et puis au-delà encore et ainsi de suite, mais il n'est pas nécessaire que nous considérions ces complications pour le moment.

Avec le hamiltonien de l'Eq. (15.1) nous avons une description complète du ferroaimant – dans les limites de notre approximation – et les propriétés de la magnétisation devraient en découler. Nous devrions pouvoir également calculer les propriétés thermodynamiques liées à la magnétisation. Si nous pouvons trouver tous les niveaux d'énergie, les propriétés du cristal à la température T peuvent se déduire du principe suivant lequel la probabilité de trouver un système dans un état d'énergie E est proportionnelle à $e^{-E/kT}$. Ce problème n'a jamais été complètement résolu.

Nous allons montrer certains de ces problèmes en prenant un exemple simple, pour lequel tous les atomes sont sur une ligne – un réseau à une dimension. Vous pourrez aisément généraliser à trois dimensions. A chaque emplacement atomique, il y a un électron qui a deux états possibles, son spin étant soit vers le haut, soit vers le bas, et la totalité du système est décrite une fois spécifiés tous les arrangements des spins. Nous considérons comme le hamiltonien du système, l'opérateur de l'énergie d'interaction. En interprétant les vecteurs de spins de l'Eq. (15.1) comme des opérateurs sigma – ou matrices sigma – nous écrivons pour le réseau linéaire

$$\hat{H} = \sum_n -\frac{A}{2}\,\hat{\boldsymbol{\sigma}}_n \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{n+1}. \tag{15.2}$$

Pour des raisons pratiques, nous avons dans cette équation écrit la constante sous la forme $A/2$ (ainsi, certaines équations ultérieures seront identiques à celles du chapitre 13).

Maintenant, quel est l'état le plus bas de ce système? L'état d'énergie minimum est celui pour lequel tous les spins sont parallèles – disons tous vers le haut*. Nous pouvons représenter cet état par $|\ldots + + + + \ldots\rangle$, ou $|\text{fond}\rangle$ pour l'« état fondamental ». Il est facile d'établir l'énergie correspondant à cet état. Une façon consiste à écrire tous les vecteurs sigma en termes de $\hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_y$ et $\hat{\sigma}_z$ et de regarder avec soin l'action de chaque terme du hamiltonien sur l'état fondamental et puis de faire la somme des termes. On peut aussi emprunter un raccourci. Nous avons vu au paragraphe 12-2 que $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}_j$ pouvait s'écrire, en termes des opérateurs d'échange de spin de Pauli, de la manière suivante:

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}_j = (2\hat{P}_{ij}^{\text{spin ex}} - 1), \tag{15.3}$$

où l'opérateur $\hat{P}_{ij}^{\text{spin ex}}$ échange les spins des $i$ème et $j$ème électrons. En faisant cette substitution le hamiltonien devient

$$\hat{H} = -A \sum_n (\hat{P}_{n,\,n+1}^{\text{spin ex}} - \tfrac{1}{2}). \tag{15.4}$$

A partir de là on peut facilement établir ce qui arrive aux différents états. Par exemple, si i et j ont tous les deux spin en haut, l'échange des spins laisse l'ensemble inchangé; ainsi l'action de $\hat{P}_{ij}$ sur cet état redonne simplement le même état, elle est équivalente à une multiplication par $+1$. L'expression $(\hat{P}_{ij} - 1/2)$ est simplement égale à un demi. (A partir de maintenant, nous omettrons l'indice supérieur de P.)

Pour l'état fondamental tous les spins sont vers le haut et par conséquent, si vous faites l'échange de deux spins quelconques, vous êtes ramenés à l'état initial. L'état minimum est un état stationnaire. Si vous faites porter sur lui l'action du hamiltonien, vous obtenez à nouveau le même état multiplié par une somme de termes, $-(A/2)$ pour chaque paire de spins. Autrement dit l'énergie du système d'énergie minimum est de $-A/2$ par atome.

Étudions maintenant les énergies de certains états excités. Il sera pratique de mesurer ces énergies à partir de l'énergie minimum – celle-ci sera donc notre zéro d'énergie. Il nous suffit pour cela d'ajouter $A/2$ à chaque terme dans le hamiltonien. Le seul effet est de changer en « 1 » le « 1/2 » de l'Eq. (15.4). Notre nouveau hamiltonien s'écrira

$$\hat{H} = -A \sum_n (\hat{P}_{n,n+1} - 1). \tag{15.5}$$

Avec ce hamiltonien, l'énergie de l'état le plus bas est zéro; l'opérateur d'échange de spin équivaut à la multiplication par l'unité (pour l'état fondamental) ce qui, avec le « 1 » de chaque terme, donne zéro.

Pour décrire les états autres que l'état fondamental, nous aurons besoin d'un ensemble d'états de base adéquats. Une méthode commode consiste à grouper les états ayant un seul

* L'état minimum est en fait « dégénéré »; il y a d'autres états ayant la même énergie – par exemple tous les spins vers le bas, ou bien tous dans une autre direction quelconque. Le plus faible champ extérieur dans la direction (z) donnera une énergie différente à tous ces états et celui que nous avons choisi sera le véritable état minimum.

électron de spin en bas, ceux qui en ont deux et ainsi de suite. Il existe bien sûr beaucoup d'états ayant un seul spin vers le bas. Ce spin vers le bas peut se trouver à l'atome « 4 » ou bien à l'atome « 5 » ou encore à l'atome « 6 »... De fait nous pouvons choisir tout simplement ces états pour états de base. Nous pourrions les désigner par $|4\rangle$, $|5\rangle$, $|6\rangle$... Mais, dans la suite, il s'avérera plus pratique de spécifier par sa coordonnée x l'« atome anormal » – celui qui a son électron avec un spin en bas. Ainsi, l'état $|x_5\rangle$ sera celui dont tous les électrons ont leur spin en haut à l'exception de celui qui se trouve à l'atome en x_5, lequel a un électron spin en bas (voir Fig. 15-1). De façon générale $|x_n\rangle$ sera l'état ayant un seul spin en bas situé à l'atome n de coordonnée x_n.

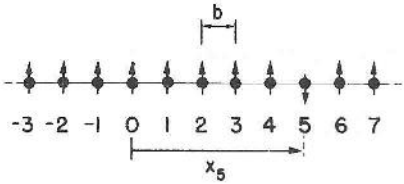


Fig. 15-1. L'état de base $|x_5\rangle$ pour un ensemble de spins disposé sur une ligne. Tous les spins sont en haut, à l'exception du spin en x_5, lequel est en bas.

Quelle est l'action du hamiltonien (15.5) sur l'état $|x_5\rangle$? Prenons un terme du hamiltonien, disons $-A(\hat{P}_{7,8}-1)$. L'opérateur $\hat{P}_{7,8}$ échange les spins des atomes 7 et 8. Mais, dans l'état $|x_5\rangle$, ils sont tous les deux vers le haut et rien ne se passe; $\hat{P}_{7,8}$ équivaut à une multiplication par 1 :

$$\hat{P}_{7,8}\,|x_5\rangle = |x_5\rangle.$$

Il s'ensuit que

$$(\hat{P}_{7,8} - 1)\,|x_5\rangle = 0.$$

Ainsi tous les termes du hamiltonien donnent zéro – à l'exception, bien sûr, de ceux qui concernent l'atome 5. Sur l'état $|5\rangle$ l'opération $\hat{P}_{4,5}$ échange le spin de l'atome 4 (en haut) avec celui de l'atome 5 (en bas). Le résultat est l'état ayant tous les spins en haut, sauf l'atome en 4. Autrement dit :

$$\hat{P}_{4,5}\,|x_5\rangle = |x_4\rangle.$$

Et de même

$$\hat{P}_{5,6}\,|x_5\rangle = |x_6\rangle.$$

Ainsi, les seuls termes du hamiltonien qui survivent sont $-A(\hat{P}_{4,5}-1)$ et $-A(\hat{P}_{5,6}-1)$. Agissant sur $|x_5\rangle$, ils produisent respectivement $-A|x_4\rangle+A|x_5\rangle$ et $-A|x_6\rangle+A|x_5\rangle$. Le résultat est

$$\hat{H}\,|x_5\rangle = -A\sum_n (\hat{P}_{n,n+1} - 1)\,|x_5\rangle = -A\{|x_6\rangle + |x_4\rangle - 2\,|x_5\rangle\}. \qquad (15.6)$$

Quand le hamiltonien agit sur l'état $|x_5\rangle$, il donne lieu à une certaine amplitude pour que le système soit dans les états $|x_4\rangle$ et $|x_6\rangle$. Cela signifie simplement qu'il y a une certaine amplitude pour que le spin en bas saute à l'atome voisin. Ainsi, du fait de l'interaction entre les spins, si nous avons au départ un seul spin en bas, il y a une certaine probabilité pour qu'à un instant ultérieur ce soit un autre électron qui ait son spin en bas. En agissant sur un état quelconque $|x_n\rangle$,

le hamiltonien donne

$$\hat{H}\,|\,x_n\rangle = -A\{|\,x_{n+1}\rangle + |\,x_{n-1}\rangle - 2\,|\,x_n\rangle\}. \tag{15.7}$$

Notez en particulier que, si nous prenons un ensemble complet d'états ayant un seul spin en bas, ils ne feront que se mélanger. Le hamiltonien ne mélangera jamais ces états avec d'autres qui auraient plus d'un spin en bas. Tant que vous ne faites que des échanges de spins, vous ne changez jamais le nombre de spins vers le bas.

On aura intérêt à utiliser la notation de matrice pour le hamiltonien, soit $H_{n,m} = \langle x_n|\hat{H}|x_m\rangle$; l'Eq. (15.7) peut s'écrire

$$\begin{aligned} H_{n,n} &= A; \\ H_{n,n+1} &= H_{n,n-1} = -A; \\ H_{n,m} &= 0, \qquad \text{for} \quad |n-m| > 1. \end{aligned} \tag{15.8}$$

Et quels sont les niveaux d'énergie pour les états ayant un spin en bas? Comme d'habitude, nous désignons par C_n l'amplitude pour qu'un certain état $|\,\psi\rangle$ soit dans l'état $|\,x_n\rangle$. Pour que $|\,\psi\rangle$ soit un état d'énergie définie, tous les C_n doivent varier avec le temps de la même manière, soit

$$C_n = a_n e^{-iEt/\hbar}. \tag{15.9}$$

Nous pouvons insérer cette solution d'essai dans notre équation habituelle du hamiltonien

$$i\hbar\,\frac{dC_n}{dt} = \sum_m H_{nm}C_m, \tag{15.10}$$

en utilisant l'Eq. (15.8) pour les éléments de matrice. Nous obtenons bien sûr un nombre infini d'équations, mais elles peuvent s'écrire

$$Ea_n = 2Aa_n - Aa_{n-1} - Aa_{n+1}. \tag{15.11}$$

Nous retrouvons exactement le problème que nous avions étudié au chapitre 13, à cela près que là où nous avions E_0 nous avons maintenant $2A$. Les solutions correspondent à la propagation des amplitudes C_n (amplitude de spin en bas) le long du réseau, avec une constante de propagation k et une énergie

$$E = 2A(1 - \cos kb), \tag{15.12}$$

où b est la constante du réseau.

Les solutions d'énergie définie correspondent à des « ondes » de spin en bas – appelées « ondes de spin ». A chaque longueur d'onde correspond une énergie. Pour les grandes longueurs d'onde (petits k) cette énergie varie comme

$$E = Ab^2k^2. \tag{15.13}$$

Tout à fait comme précédemment, nous pouvons considérer un paquet d'ondes localisé (ne contenant cependant que de grandes longueurs d'onde) qui corresponde à un électron de spin en bas dans une région

donnée du réseau. Ce spin en bas se comportera comme une « particule ». Son énergie étant reliée à k par l'Eq. (15.13) la « particule » aura pour masse effective:

$$m_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2}{2Ab^2}. \tag{15.14}$$

Ces « particules » sont parfois appelées des « magnons ».

15-2 Les fonctions d'onde à deux spins

Nous voudrions maintenant savoir ce qui se passe lorsqu'il y a *deux* spins en bas. A nouveau, nous choisissons des états de base. Nous prendrons des états pour lesquels des spins en bas sont en deux emplacements atomiques, comme l'état indiqué sur la Fig. 15-2. On peut désigner un état de ce type par les coordonnées x des deux emplacements où le spin est en bas. L'état indiqué sur la figure sera donc représenté par $|x_2, x_5\rangle$. De façon générale, les états sont $|x_n, x_m\rangle$ – un ensemble doublement infini! Dans cette désignation des états, l'état $|x_4, x_9\rangle$ et l'état $|x_9, x_4\rangle$ sont un seul et même état car, chaque fois, il est dit simplement que le spin en 4 et celui en 9 sont en bas; l'ordre n'a pas d'importance. D'autre part, l'état $|x_4, x_4\rangle$ n'a pas de sens, il n'y a rien qui lui corresponde. Nous pouvons décrire tout état $|\psi\rangle$ en donnant les amplitudes pour qu'il soit dans chacun des états de base. Ainsi $C_{m,n} = \langle x_m, x_n | \psi\rangle$ représente maintenant l'amplitude pour qu'un système dans l'état $|\psi\rangle$ soit dans l'état où le $m$ième et le $n$ième atomes ont un spin en bas. Les complications qui apparaissent ne sont pas dues à la complexité des idées – ce sont des complications de répertoire. (L'une des complexités de la mécanique quantique est précisément celle du répertoire. Quand s'accroît le nombre de spins en bas, la notation devient de plus en plus complexe avec des tas d'indices et les équations deviennent vraiment effrayantes; mais les idées n'en sont pas pour autant plus complexes que dans le cas le plus simple.)

Fig. 15-2. Un état avec deux spins en bas.

Les équations de mouvement du système de spin sont les équations différentielles des $C_{n,m}$. Ce sont

$$i\hbar \frac{dC_{n,m}}{dt} = \sum_{i,j} (H_{nm,ij}) C_{ij}. \tag{15.15}$$

Supposez que nous voulions trouver les états stationnaires. Comme d'habitude, la dérivation par rapport au temps redonne les amplitudes multipliées par E et l'on peut remplacer les $C_{n,m}$ par les coefficients $a_{n,m}$. Il nous faut ensuite regarder avec soin quel est l'effet de H sur un état avec les spins m et n vers le bas. Ce n'est pas difficile à voir. Supposez d'abord que m et n sont loin l'un de l'autre et qu'ainsi nous n'ayons pas à nous occuper d'une évidente difficulté. L'opération d'échange à l'emplacement x_n amènera le spin en bas ou bien à l'atome $(n+1)$ ou bien à l'atome $(n-1)$; il y a donc une amplitude pour que l'état considéré soit issu de l'état $|x_m, x_{n+1}\rangle$ et une autre amplitude pour qu'il

soit issu de l'état $|x_m, x_{n-1}\rangle$. Il se peut aussi que ce soit l'autre spin qui ait bougé; il y a donc une certaine amplitude pour que $C_{m,n}$ ait une contribution due à $C_{m+1,n}$ et aussi à $C_{m-1,n}$. Tous ces effets doivent être égaux. Le résultat final pour l'équation du hamiltonien concernant $C_{m,n}$ est

$$Ea_{m,n} = -A(a_{m+1,n} + a_{m-1,n} + a_{m,n+1} + a_{m,n-1}) + 4Aa_{m,n}. \tag{15.16}$$

Cette équation est correcte à l'exception de deux cas. Si $m = n$, il n'y a pas d'équation du tout et si $m = n \pm 1$, deux termes de l'Eq. (15.16) doivent disparaître. *Nous allons simplement ignorer ces deux exceptions.* Nous ne tiendrons pas compte du fait que quelques rares équations sont légèrement différentes. Après tout, le cristal est supposé infini et nous avons un nombre infini de termes; en négliger quelques-uns n'aura sans doute guère d'importance. Oublions donc, pour une première approximation grossière, ces équations particulières. En d'autres termes, nous admettons que l'Eq. (15.16) est vraie pour tout m et tout n même si m et n sont voisins. *C'est là l'élément essentiel de notre approximation.*

Il n'y a plus de difficulté pour trouver la solution. Nous obtenons immédiatement

$$C_{m,n} = a_{m,n}e^{-iEt/\hbar}, \tag{15.17}$$

avec

$$a_{m,n} = (\text{const.})\ e^{ik_1x_m}e^{ik_2x_n}, \tag{15.18}$$

où

$$E = 4A - 2A\cos k_1b - 2A\cos k_2b. \tag{15.19}$$

Imaginez un moment ce qui se passerait si nous avions deux ondes de spin *à un seul spin et indépendantes* avec $k = k_1$ et $k = k_2$; d'après l'Eq. (15.12), elles auraient pour énergies

$$\epsilon_1 = (2A - 2A\cos k_1b)$$

et

$$\epsilon_2 = (2A - 2A\cos k_2b).$$

Notez que l'énergie E dans l'Eq. (15.19) est précisément leur somme,

$$E = \epsilon(k_1) + \epsilon(k_2). \tag{15.20}$$

En d'autres termes nous pouvons considérer notre solution de la manière suivante. Il y a deux particules – nous voulons dire deux ondes de spin. L'une d'elle a une impulsion donnée par k_1 et l'autre par k_2 et l'énergie du système est la somme des énergies de ces deux objets. Les deux particules sont indépendantes. Et tout y est.

Nous avons fait bien sûr certaines approximations, mais nous n'avons pas envie pour l'instant de disserter sur la précision de notre réponse. Cependant il vous paraîtra très concevable que, pour un cristal de taille raisonnable avec des milliards d'atomes – et donc avec des milliards de termes dans le hamiltonien – l'on puisse laisser de côté quelques termes sans introduire beaucoup d'erreurs. Si nous avions un très grand nombre de spins en bas, au point que leur densité soit appréciable, il faudrait alors certainement se préoccuper des corrections.

[Il est assez remarquable qu'une solution exacte puisse s'écrire lorsqu'il y a juste *deux* spins vers le bas. Le résultat n'est pas particulièrement important. Il est cependant intéressant que les équations puissent se résoudre exactement pour ce cas. La solution est:

$$a_{m,n} = \exp^{[ik_c(x_m+x_n)]} \sin k \mid x_m - x_n \mid, \tag{15.21}$$

avec l'énergie

$$E = 4A - 2A \cos k_1 b - 2A \cos k_2 b,$$

et avec les nombres d'ondes k_c et k reliés à k_1 et k_2 par

$$k_1 = k_c - k, \qquad k_2 = k_c + k. \tag{15.22}$$

Cette solution comprend l'« interaction » des deux spins. Elle décrit le fait que, lorsque les spins s'approchent l'un de l'autre, il y a une certaine chance qu'ils diffusent l'un sur l'autre. Les spins se comportent tout à fait comme des particules avec une interaction. Mais la théorie détaillée de cette diffusion va au-delà de ce dont nous voulons parler ici.]

15-3 Les particules indépendantes

Au paragraphe précédent nous avons écrit un hamiltonien, l'Eq. (15.15), pour un système à deux particules. Faisant alors une approximation qui équivaut à négliger toute interaction entre ces particules, nous avons trouvé les états stationnaires décrits par les Eq. (15.17) et (15.18). Cet état est simplement le produit de deux états à une seule particule. Cependant la solution que nous avons donnée pour $a_{m,n}$, Eq. (15.18), n'est pas vraiment satisfaisante. Nous avons beaucoup insisté plus haut sur le fait que l'état $|x_9, x_4\rangle$ *n'est pas* différent de $|x_4, x_9\rangle$ – *l'ordre* de x_m et x_n ne joue aucun rôle. L'expression algébrique de l'amplitude $C_{m,n}$ doit donc rester inchangée si nous intervertissons x_m et x_n, puisque l'état ne change pas. Avant ou après l'échange, il doit représenter l'amplitude pour trouver un spin en bas en x_m et un spin en bas en x_n. Mais vous noterez que (15.18) n'est pas symétrique en x_m et x_n – puisque k_1 et k_2 peuvent en général être différents.

L'ennui est que nous n'avons pas imposé cette condition supplémentaire à notre solution de l'Eq. (15.15). Mais, par chance, il est facile d'arranger les choses. Notez d'abord que nous avons une autre solution de l'équation hamiltonienne tout aussi bonne que (15.18):

$$a_{m,n} = Ke^{ik_2x_m}e^{ik_1x_n}. \tag{15.23}$$

Elle a d'ailleurs la même énergie que celle que nous avons obtenue en (15.18). Toute combinaison linéaire de (15.18) et (15.23) est également une bonne solution, et son énergie reste donnée par (15.19). La solution que nous aurions dû choisir – étant donné notre condition de symétrie – est simplement la somme de (15.15) et (15.23):

$$a_{m,n} = K[e^{ik_1x_m}e^{ik_2x_n} + e^{ik_2x_m}e^{ik_1x_n}]. \tag{15.24}$$

Quels que soient k_1 et k_2, l'amplitude $C_{m,n}$ est maintenant indépendante de la manière dont on y met x_m et x_n – s'il arrivait que nous inversions x_m et x_n, nous aurions la même

amplitude. Notre interprétation de l'Eq. (15.24) en termes de «magnons» doit aussi être modifié. Nous ne pouvons plus dire que l'équation représente *une* particule de nombre d'ondes k_1 et une *seconde* particule de nombre d'ondes k_2. L'amplitude (15.24) représente *un* état avec deux particules (magnons). L'*état* est caractérisé par les deux nombres d'ondes k_1 et k_2. Notre solution apparaît comme un état composé d'une particule d'impulsion $p_1 = \hbar/k_1$ et d'une autre d'impulsion $p_2 = \hbar/k_2$, mais dans notre état nous ne pouvons pas dire de laquelle des deux particules il s'agit.

Cette discussion devrait maintenant vous rappeler le chapitre 4, où nous avons parlé des particules identiques. Ce que nous venons de montrer, c'est que les particules des ondes de spin – les magnons – se comportent comme des particules de Bose identiques. Toutes les amplitudes doivent être symétriques par rapport aux coordonnées des deux particules – ce qui revient à dire que si nous «échangeons les deux particules» nous retrouvons la même amplitude avec le même signe. Mais, objecterez-vous peut-être pourquoi avons-nous choisi d'*ajouter* les deux termes pour construire l'Eq. (15.24)? Pourquoi pas soustraire? Avec un signe moins, l'échange de x_m et x_n ne ferait que changer le signe de $a_{m,n}$ ce qui est sans inconvénient. Mais l'échange de x_m et x_n *ne change absolument rien* – tous les électrons du cristal sont exactement là où ils étaient avant, il n'y a donc aucune raison pour que l'amplitude change ne serait-ce que de signe. Les magnons se comportent comme des particules de Bose*.

Cette discussion avait essentiellement deux buts: le premier était de vous dire un peu ce que sont les ondes de spin et le second était de montrer l'existence d'un état dont l'amplitude est un *produit* de deux amplitudes et dont l'énergie est la *somme* des énergies correspondant à ces deux amplitudes. Pour des *particules indépendantes*, l'amplitude est le produit et l'énergie est la somme. Il est facile de voir pourquoi l'énergie est la somme. L'énergie est le coefficient t dans une exponentielle imaginaire – elle est proportionnelle à la fréquence. Si deux objets sont en train de faire quelque chose, l'un avec l'amplitude $e^{-iE_1t/\hbar}$ et l'autre avec l'amplitude $e^{-iE_2t/\hbar}$, et si l'amplitude pour que les deux choses aient lieu en même temps est le produit des deux amplitudes, il y a alors une fréquence unique dans le produit, à savoir la somme des deux fréquences. L'énergie correspondant au produit de deux amplitudes est la somme des énergies.

Nous avons pris un chemin assez détourné pour vous dire une chose simple. Lorsque vous ne tenez compte d'aucune interaction entre les particules, vous pouvez considérer chaque particule indépendamment. Chacune d'elles, prise séparément, peut se trouver dans les divers états qui lui seraient accessibles si elle était seule et elle aura la même contribution à l'énergie, que si elle était seule. Cependant, vous devez vous souvenir que si ce sont des particules identiques, elles peuvent ou bien se comporter comme des particules de Bose ou bien comme des particules de Fermi, suivant les cas. Par exemple, deux électrons supplémentaires introduits dans un cristal se comporteraient comme des particules de Fermi. Quand les positions des deux électrons sont interchangées, l'amplitude doit changer de signe. Dans l'équation qui correspond

---

* De façon générale, les quasi-particules de ce genre peuvent se comporter ou bien comme des particules de Bose ou bien comme des particules de Fermi; de même que pour les particules libres, les particules de spin entier sont des bosons et les particules de spin demi-entier sont des fermions. Le «magnon» correspond au retournement d'un électron de spin initialement vers le haut. Le *changement* de spin est *un*. Le magnon a un spin entier et c'est un boson.

à l'Eq. (15.24), il devra y avoir un signe moins entre les deux termes de droite. En conséquence, deux particules de Fermi ne peuvent pas se trouver exactement dans la même situation – avec des spins égaux et des k égaux. L'amplitude pour cet état est nulle.

15-4 La molécule de benzène

Bien que la mécanique quantique fournisse les lois fondamentales qui régissent les structures des molécules, on ne peut appliquer ces lois de façon exacte qu'aux composés les plus simples. Les chimistes ont donc mis au point diverses méthodes approchées pour calculer certaines des propriétés des molécules compliquées. Nous voudrions vous montrer ici comment les chimistes organiques utilisent l'approximation des particules indépendantes. Nous commençons par la molécule de benzène.

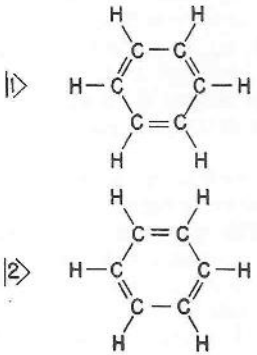


Fig. 15-3. Les deux états de base pour la molécule de benzène utilisés au chapitre 10.

Au chapitre 10, nous avons étudié la molécule de benzène d'un autre point de vue. La molécule était considérée comme un système à deux états, dont les états de base étaient ceux que montre la Fig. 15-3. Il y a un anneau de six carbones et un hydrogène lié à chacun d'eux. Du point de vue conventionnel des liaisons de valence, il est nécessaire de supposer des doubles liaisons entre la moitié des atomes de carbone; et, pour la situation d'énergie minimum, il y a les deux possibilités montrées dans la figure. Il existe par ailleurs d'autres états d'énergies plus élevées. Quand nous avons étudié le benzène au chapitre 10, nous avons pris seulement ces deux états et laissé de côté tout le reste. Nous avons trouvé alors que l'énergie de l'état fondamental n'était pas l'énergie de l'un des états de la figure, mais qu'elle était plus faible, d'une quantité proportionnelle à l'amplitude pour passer de l'un à l'autre de ces états.

Nous allons maintenant considérer cette même molécule d'un point de vue complètement différent – en utilisant une approximation d'un autre type. Les deux points de vue nous donneront des réponses différentes, mais si nous améliorons l'une ou l'autre approximation, nous devrions atteindre la réalité, c'est-à-dire une description exacte du benzène. Cependant, si on ne se soucie pas de les améliorer, ce qui est bien sûr le cas habituel, il n'y a pas lieu de s'étonner que les deux descriptions ne soient pas en accord parfait. Nous allons au moins montrer qu'avec le nouveau point de vue aussi, l'énergie minimum de la molécule de benzène est plus faible que pour l'une ou l'autre des structures à trois liaisons de la Fig. 15-3.

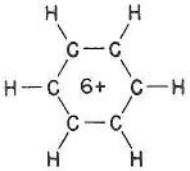


Fig. 15-4. Un anneau de benzène avec six électrons supprimés.

Le schéma que nous voulons utiliser maintenant est le suivant. Imaginez que les six atomes de carbone soient réunis par une seule liaison, comme dans la Fig. 15-4. Nous avons retiré six électrons – puisqu'une liaison correspond à une paire d'électrons – nous avons donc une molécule de benzène six fois ionisée. Nous allons considérer ce qui se passe quand nous remettons un par un les six électrons, en supposant que chacun d'eux puisse circuler librement autour de l'anneau. Nous supposons aussi que toutes les liaisons montrées dans la Fig. 15-4 sont satisfaites et qu'il n'y a plus lieu de s'en occuper.

Que se passe-t-il quand nous remettons un électron dans l'ion moléculaire? Il peut se placer dans l'une quelconque des six positions autour de l'anneau – ce qui correspond à six états de base. Il aura aussi une certaine amplitude, mettons A, pour aller d'une position à une position voisine. Si nous analysons les états stationnaires, nous trouverons certains niveaux d'énergie possibles. Voilà en ce qui concerne un seul électron.

Introduisons ensuite un second électron. Faisons maintenant l'approximation la plus ridicule que vous puissiez imaginer: *ce que fait un électron n'est pas affecté par ce que l'autre est en train de faire*. En fait, ils vont bien sûr interagir; ils se repoussent l'un l'autre par la force coulombienne; de plus, quand ils sont l'un et l'autre en un même site, ils doivent avoir une énergie considérablement différente de deux fois l'énergie correspondant à la présence de l'un d'eux. Il est certain que l'approximation des particules indépendantes n'est pas justifiée lorsqu'il n'y a que six emplacements – et surtout lorsque nous voulons y mettre *six* électrons. Et pourtant les chimistes organiques ont pu apprendre un tas de choses en faisant ce genre d'approximation.

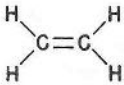


Fig. 15-5. La molécule d'éthylène.

Avant d'étudier en détail la molécule de benzène, considérons un exemple plus simple: la molécule d'éthylène qui ne contient que deux atomes de carbone avec de part et d'autre deux atomes d'hydrogène comme indiqué dans la Fig. 15-5. Cette molécule a une liaison supplémentaire, portant sur deux électrons entre les deux carbones. Retirons l'un des deux électrons; qu'avons-nous alors? Nous pouvons y voir un système à deux états – l'électron restant peut être avec l'un quelconque des deux carbones. Les énergies possibles pour cet unique électron sont ou bien $(E_0 - A)$ ou bien $(E_0 + A)$, comme indiqué dans la Fig. 15-6.

Réintroduisons le second électron. Bon, si nous avons deux électrons, nous pouvons mettre le premier dans l'état le plus bas et le second dans l'état le plus haut. Ce n'est pas tout à fait vrai, nous oublions quelque chose. En fait, chacun des états est double. Quand nous disons qu'il y a un état possible avec l'énergie $(E_0 - A)$, il y en a en fait deux. Deux électrons

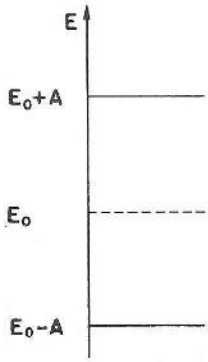


Fig. 15-6. Les niveaux d'énergie possibles pour les électrons « en trop » dans la molécule d'éthylène.

peuvent aller dans le même état si l'un a son spin en haut et l'autre en bas. (On ne peut pas en mettre plus à cause du principe d'exclusion.) Il y a donc en fait deux états possibles d'énergie $(E_0 - A)$. Nous pouvons dessiner un schéma – la Fig. 15-7 – qui indique les deux niveaux d'énergie et leur peuplement. Pour l'énergie minimum, les deux électrons seront dans l'état le plus bas, leurs spins étant opposés. L'énergie de la liaison supplémentaire dans la molécule d'éthylène est donc $2\,(E_0 - A)$, si du moins nous négligeons l'interaction entre les deux électrons.

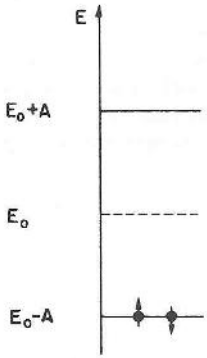


Fig. 15-7. Dans la liaison supplémentaire de la molécule d'éthylène, les deux électrons (l'un spin en haut, l'autre spin en bas) peuvent occuper l'un et l'autre le niveau d'énergie le plus bas.

Revenons à la molécule de benzène. Chacun des deux états de la Fig. 15-3 a trois liaisons doubles. Chacune d'elles, tout comme la liaison dans l'éthylène, contribue par $2\,(E_0 - A)$ à l'énergie, si E_0 est maintenant l'énergie pour mettre un électron dans l'un des emplacements du benzène, et si A est l'amplitude pour passer à l'emplacement voisin. L'énergie devrait donc être à peu près $6\,(E_0 - A)$. Mais lorsque nous avons étudié le benzène antérieurement, nous avons obtenu une énergie plus basse que l'énergie de la structure avec trois liaisons supplémentaires. Voyons s'il en est de même dans notre nouveau point de vue.

Nous partons de l'anneau de benzène six fois ionisé et nous ajoutons un électron. Nous avons maintenant un système à six états. Nous n'avons encore jamais résolu un tel système, mais nous savons

ce qu'il faut faire. Nous pouvons écrire six équations entre ces six amplitudes, et ainsi de suite. Mais épargnons-nous un peu de travail – en remarquant que nous avons déjà résolu ce problème lorsque nous avons étudié le cas d'un électron sur une ligne infinie d'atomes. Le benzène n'est bien sûr pas une ligne infinie, il a six emplacements atomiques sur un cercle. Mais imaginez que nous ouvrions le cercle et le disposions en ligne, en numérotant les atomes de 1 à 6. Sur une ligne infinie l'emplacement suivant serait 7, imposons qu'il soit identique à celui en 1, et ainsi de suite; la situation sera identique à celle de l'anneau de benzène. En d'autres termes, nous pouvons prendre la solution pour une ligne infinie *avec une condition supplémentaire:* la solution doit être périodique, avec un cycle portant sur six atomes. D'après le chapitre 13, l'électron sur une ligne a des états d'énergie définie lorsque l'amplitude en chaque site est $e^{ikx_n} = e^{ikbn}$. Pour chaque k l'énergie est

$$E = E_0 - 2A \cos kb. \tag{15.25}$$

Nous ne voulons utiliser maintenant que les solutions qui se répètent tous les six atomes. Traitons d'abord le cas général pour un anneau à N atomes. Si la solution doit avoir une période de N espacements atomiques, il faut que e^{ikbN} soit égal à l'unité, et donc que kbN soit un multiple de 2π. Si s représente un entier quelconque, notre condition s'écrit

$$kbN = 2\pi s. \tag{15.26}$$

Nous avons vu antérieurement qu'il n'y a pas lieu de prendre des k en dehors du domaine $\pm\, \pi/b$. On obtient donc tous les états possibles en prenant les valeurs de s dans le domaine $\pm\, N/2$.

Nous trouvons alors que pour un anneau à N atomes, il y a n états d'énergie définie* dont les nombres d'ondes k_s sont donnés par

$$k_s = \frac{2\pi}{Nb}\, s. \tag{15.27}$$

Chaque état a l'énergie (15.25). Les niveaux d'énergie possibles constituent un spectre de lignes. Le spectre pour le benzène ($N = 6$) est montré dans la Fig. 15-8 (b). (Les nombres entre parenthèses indiquent combien il y a d'états différents pour une même énergie.)

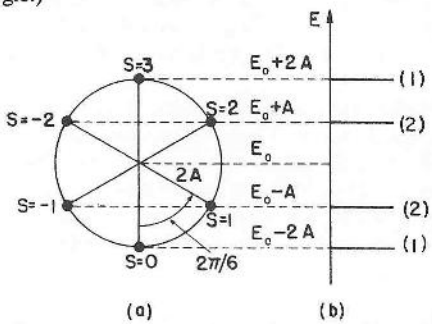


Fig. 15-8. Les niveaux d'énergie dans un anneau avec six emplacements d'électrons (par exemple, un anneau de benzène).

* Vous pourriez penser que lorsque N est pair, il y a $N + 1$ états. Ce n'est pas le cas, puisque $s = \pm N/2$ donnent le même état.

Il existe une façon astucieuse de situer les six niveaux d'énergie; c'est ce que nous montrons dans la partie (a) de la figure. Considérez un cercle de centre en E_0 et de rayon $2A$. Si à partir du bas nous établissons six arcs égaux (soustendus par les angles $k_s b = 2\pi s/N$, soit $2\pi s/6$ dans le cas du benzène) les hauteurs des points sont alors les solutions de l'Eq. (15.25). Les six points représentent les six états possibles. L'énergie la plus basse est $(E_0 - 2A)$, et ainsi de suite*. Ce sont les états possibles pour un électron seul. Si nous avons plus d'un électron, il peut y en avoir deux – de spin opposé – dans chaque état.

Pour la molécule de benzène, nous devons introduire six électrons. Pour constituer l'état d'énergie minimum, ils devront remplir les états les plus bas possibles – deux en $s = 0$, deux en $s = +1$ et deux en $s = -1$. Selon l'approximation des particules indépendantes, l'énergie de l'état minimum est

$$\begin{aligned} E_{\text{fond}} &= 2(E_0 - 2A) + 4(E_0 - A) \\ &= 6E_0 - 8A. \end{aligned} \tag{15.28}$$

L'énergie est en effet plus faible – de la quantité $2A$ – que celle des trois liaisons doubles séparées.

En comparant l'énergie du benzène et celle de l'éthylène, il est possible de déterminer A. On obtient ainsi 0,8 électron-volt, ou bien, en unités de chimistes, 18 kilocalories par mole.

Nous pouvons utiliser cette description pour calculer, ou comprendre, d'autres propriétés du benzène. Par exemple, en utilisant la Fig. 15-8, nous pouvons discuter de l'excitation du benzène par la lumière. Que se passerait-il si nous cherchions à exciter l'un des électrons? Il pourrait monter vers l'un des états supérieurs non occupés. La plus faible énergie d'excitation correspondrait à une transition depuis le plus haut niveau rempli jusqu'au plus bas niveau non occupé. Cela demande l'énergie $2A$. Le benzène absorbera donc une lumière de fréquence ν tel que $h\nu = 2A$. Il y aura aussi absorption de photons d'énergies $3A$ et $4A$. Il va sans dire que le spectre d'absorption du benzène a été mesuré et la disposition générale des lignes spectrales est à peu près correcte, à part le fait que la transition la plus basse se situe dans l'ultraviolet. Pour avoir un bon accord, il faudrait prendre une valeur de A située entre 1,4 et 2,4 électrons-volts. La valeur numérique de A est donc deux ou trois fois plus grande que la valeur déduite des énergies de liaisons chimiques.

Ce que fait le chimiste dans des cas semblables est d'analyser beaucoup de molécules similaires et d'en déduire des règles empiriques. Il apprend par exemple ceci: pour calculer l'énergie de liaison, il faut utiliser telle ou telle valeur de A, mais, pour obtenir un spectre à peu près correct de l'absorption, il faut utiliser une autre valeur de A. Vous pouvez avoir l'impression que c'est un peu absurde. Ce n'est pas très satisfaisant du point de vue du physicien, qui essaie de comprendre la nature à partir de ses principes premiers. Mais le

* Lorsqu'il y a deux états de même énergie (avec des distributions d'amplitudes différentes), on dit que les deux états sont «dégénérés». Notez que *quatre* électrons peuvent avoir l'énergie $E_0 - A$.

problème du chimiste est différent. Il doit deviner à l'avance ce qui va se passer avec des molécules qui n'ont encore jamais été faites, ou que l'on ne comprend pas tout à fait. Ce dont il a besoin, c'est d'une série de règles empiriques; savoir d'où elles viennent, n'importe guère. Il n'emploie donc pas la théorie de la même façon que le physicien. Il prend des équations qui reflètent plus ou moins la réalité, mais il doit en modifier les constantes – réalisant ainsi des corrections empiriques.

Dans le cas du benzène, la cause principale de désaccord provient de notre hypothèse que les électrons sont indépendants – la théorie dont nous sommes partis n'est pas vraiment justifiée. Néanmoins, elle reflète un peu la réalité: les résultats semblent en effet aller dans la bonne direction. Avec des équations de ce genre, plus quelques règles empiriques – lesquelles comportent diverses exceptions – le chimiste organique trouve son chemin à travers le marécage des choses compliquées qu'il a choisi d'étudier. (N'oubliez pas que si le physicien est capable de vraiment calculer à partir des principes premiers, c'est qu'il ne choisit que des problèmes simples. Il ne résout jamais un problème avec 42 ou même 6 électrons dedans. Jusqu'à présent, il n'a su calculer de manière raisonnablement précise que l'atome d'hydrogène et l'atome d'hélium.)

15-5 D'autres exemples de chimie organique

Voyons comment on peut utiliser les mêmes idées pour l'étude d'autres molécules. Considérez une molécule telle que le butadiène (1,3) – nous l'avons représenté dans la Fig. 15-9 avec l'habituelle distribution des liaisons de valence.

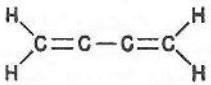


Fig. 15-9. La représentation des liaisons de valence de la molécule de butadiène (1,3).

Nous pouvons reprendre le même jeu avec les quatre électrons en excès correspondant aux deux liaisons doubles. Si nous retirons quatre électrons, nous avons quatre carbones en ligne. Vous savez déjà comment résoudre le cas des atomes en ligne. Vous dites: «mais non, je ne sais résoudre qu'une ligne *infinie*». Mais les solutions pour la ligne infinie comprennent celles pour une ligne finie. Regardez. Soit N le nombre d'atomes sur la ligne, et nous les numérotons de 1 à N comme indiqué sur la Fig. 15-10. En écrivant les équations pour l'amplitude à la position 1, vous n'aurez pas de terme fourni par la position 0. De même, l'équation pour la position N sera différente de celle que nous avions pour une ligne infinie, car il n'y a rien en provenance de la position $N+1$. Mais supposez que nous puissions obtenir pour la ligne infinie une solution qui ait la propriété

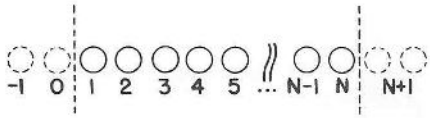


Fig. 15-10. Une ligne de N molécules.

suivante: l'amplitude pour être à l'atome 0 est nulle et l'amplitude pour être à l'atome $(N+1)$ est nulle aussi. L'ensemble des équations pour tous les emplacements de 1 à N sur la ligne finie sont alors satisfaites elles aussi. Vous pourriez penser qu'il n'existe pas de solution de ce genre pour la ligne infinie, étant donné que toutes nos solutions étaient de la forme e^{ikx_n}, qui donne la valeur absolue de l'amplitude partout. Mais vous vous souviendrez que l'énergie ne dépend que de la valeur absolue de k, de sorte qu'il existe une autre solution tout aussi justifiée pour la même énergie, à savoir e^{-ikx_n}. Et il en est de même pour toute superposition de ces deux solutions. En les soustrayant, on peut obtenir la solution $\sin kx_n$, qui satisfait la condition que l'amplitude soit nulle à $x = 0$. Il lui correspond toujours l'énergie $(E_0 - 2A \cos kb)$. Par ailleurs, un choix judicieux de k nous permettra de rendre aussi l'amplitude nulle à x_{N+1}. Il faut pour cela que $(N+1)kb$ soit un multiple de π, c'est-à-dire

$$kb = \frac{\pi}{(N+1)} s, \tag{15.29}$$

où s est un entier allant de 1 à N. (Nous ne prenons que des k positifs car chaque solution contient $+k$ et $-k$; un changement de signe de k redonnerait exactement le même état.) Pour la molécule de butadiène, $N = 4$, il y a donc quatre états avec

$$kb = \pi/5, \quad 2\pi/5, \quad 3\pi/5, \quad \text{and} \quad 4\pi/5. \tag{15.30}$$

Nous pouvons représenter les niveaux d'énergie en utilisant un diagramme circulaire similaire au diagramme du benzène. Cette fois, nous utilisons un demi-cercle divisé en cinq parties égales comme indiqué sur la Fig. 15-11. Le point tout en bas correspond à $s = 0$, ce qui ne donne aucun état. Il en est de même pour le point tout en haut qui correspond à $s = N + 1$. Les quatre autres points nous donnent quatre énergies permises. Il y a quatre états stationnaires et c'est bien ce que nous prévoyions, puisque nous avions au départ quatre états de base. Dans le diagramme circulaire, les intervalles angulaires sont $\pi/5$ ou 36 degrés. On obtient ainsi comme énergie minimum $(E_0 - 1{,}618\,A)$. (Ah! Que de merveilles dans les mathématiques!

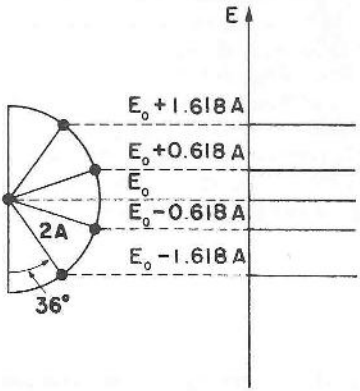


Fig. 15-11. Les niveaux d'énergie du butadiène.

Le nombre d'or des Grecs* nous donne l'état d'énergie minimum de la molécule de butadiène dans le cadre de cette théorie!)

Nous pouvons maintenant calculer l'énergie de la molécule de butadiène, lorsque nous y mettons les quatre électrons. Avec quatre électrons, nous remplissons les deux niveaux les plus bas avec chacun deux électrons de spins opposés. L'énergie totale est

$$E = 2(E_0 - 1.618A) + 2(E_0 - 0.618A) = 4(E_0 - A) - 0.477A. \tag{15.31}$$

Ce résultat semble raisonnable. L'énergie est un peu plus faible que pour les deux liaisons doubles, mais la liaison n'est cependant pas aussi grande que pour le benzène. En bref, c'est comme cela que les chimistes analysent certaines molécules organiques.

Le chimiste peut utiliser non seulement les énergies, mais aussi les amplitudes de probabilité. Connaissant les amplitudes pour chaque état et sachant aussi quels états sont occupés, il peut dire la probabilité de trouver un électron en un point quelconque de la molécule. Les emplacements où les électrons sont le plus souvent propices à des réactions chimiques qui exigent qu'un électron soit mis en commun avec un certain autre groupe d'atomes. Les autres emplacements sont plus propices à des substitutions chimiques, qui tendent à céder un électron supplémentaire au système.

Par cette même ligne d'idées, nous pouvons atteindre une certaine compréhension d'une molécule aussi complexe que la chlorophylle dont l'un des modes est montré dans la Fig. 15-12. Notez que les liaisons simples et doubles que nous avons marquées en traits forts forment un long anneau fermé avec vingt intervalles. Les

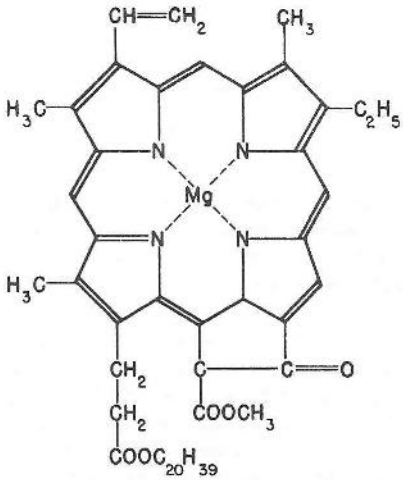


Fig. 15-12. Une molécule de chlorophylle.

* C'est le rapport entre les côtés d'un rectangle que l'on peut diviser en un carré et un rectangle semblable.

électrons supplémentaires des liaisons doubles peuvent circuler autour de l'anneau. En utilisant la méthode des particules indépendantes, nous pouvons obtenir tout un ensemble de niveaux d'énergie. Il y a de fortes lignes d'absorption qui proviennent des transitions entre ces niveaux et qui se situent dans la partie visible du spectre, ce qui donne à cette molécule sa couleur intense. Des molécules complexes similaires, telle que la xanthophylle, qui donne aux feuilles la couleur rouge, peuvent s'étudier de la même manière.

Il y a encore une autre idée qui se dégage de l'application de ce genre de théorie à la chimie organique. C'est probablement la plus riche, ou, tout au moins dans un certain sens, la plus précise. Cette idée est en relation avec la question suivante: dans quels cas obtient-on une énergie de liaison chimique particulièrement grande? La réponse est très intéressante. Prenez d'abord l'exemple du benzène et imaginez la succession d'événements qui se produit si l'on part de la molécule six fois ionisée et que l'on ajoute de plus en plus d'électrons. Nous aurions alors divers ions de benzène négatifs ou positifs. Supposez que nous portions sur un graphique l'énergie de l'ion (ou de la molécule neutre) en fonction du nombre des électrons. En prenant $E_0 = 0$ (puisque nous ne savons pas sa valeur), nous obtenons la Fig. 15-13. Pour les deux premiers électrons, la fonction est une ligne droite. Pour chaque groupe successif, la pente augmente et il y a donc discontinuité de la pente entre chaque groupe d'électrons. La pente change lorsque l'on a juste fini de remplir un ensemble de niveaux à même énergie et qu'il faut que l'on passe à l'ensemble des niveaux immédiatement supérieurs pour y mettre l'électron suivant.

L'énergie de l'ion de benzène est en fait très différente de ce que montre la Fig. 15-13, à cause des interactions entre électrons et des énergies électrostatiques que nous avons négligées. Cependant, ces corrections doivent varier avec n d'une manière assez régulière. Même si nous faisions toutes ces corrections, la courbe d'énergie conserverait des points anguleux pour les valeurs de n qui complètent juste un certain niveau d'énergie.

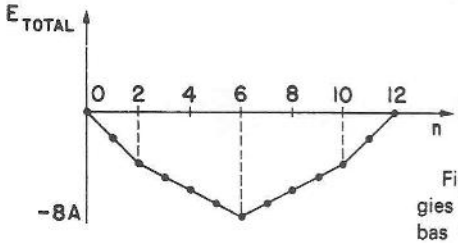


Fig. 15-13. La somme de toutes les énergies des électrons lorsque les états les plus bas de la Fig. 15-8 sont occupés par n électrons. Nous avons pris $E_0 = 0$.

Considérons une courbe très régulière, qui suive en moyenne les points – voyez la Fig. 15-14. Nous pouvons dire que les points *au-dessus* de cette courbe ont des énergies «plus grandes que la normale» et que les points *en dessous* de la courbe ont des énergies «plus faibles que la normale». De façon générale, nous nous attendons à ce que les configurations avec une énergie plus faible que la normale aient une stabilité plus grande que la moyenne – chimiquement parlant. Notez que les configurations les plus loin en dessous de la courbe se trouvent toujours à la fin des segments de droite – c'est-à-dire là où il y a assez d'électrons pour remplir ce qu'on appelle une «couche d'énergie». C'est en cela que consiste la prédiction très précise de la théorie. Les molécules – ou ions – sont particulièrement stables (en comparaison avec les autres configurations similaires) lorsque les électrons disponibles remplissent juste une couche d'énergie.

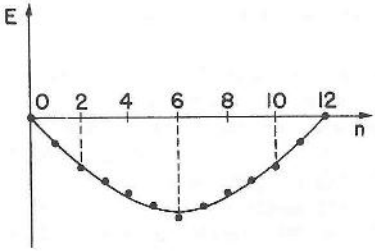


Fig. 15-14. Les points de la Fig. 15-13 avec une courbe régulière. Les molécules avec $n = 2,6$ et 10 sont plus stables que les autres.

Cette théorie a permis d'expliquer et de prédire certains faits chimiques assez étranges. Pour prendre un exemple très simple, considérez un anneau de trois. Il est presque incroyable que le chimiste puisse faire un anneau de trois et que cet anneau soit stable, mais cela a été fait. Le cercle d'énergie pour trois électrons est montré dans la Fig. 15-15. Si maintenant vous mettez deux électrons dans l'état le plus bas, vous n'avez que deux des trois électrons qu'il vous faut. Il faut mettre le troisième électron dans un niveau beaucoup plus haut. Selon notre raisonnement, cette molécule ne devrait pas être particulièrement stable, tandis que la structure à deux électrons devrait être stable. Et, de fait, la molécule neutre de triphényl-cyclopropenyl est très difficile à réaliser, tandis que l'ion positif montré dans la Fig. 15-16 est relativement facile à faire. L'anneau de trois n'est jamais facile à faire car il y a toujours une forte tension lorsque dans une molécule organique les liaisons forment un triangle équilatéral. Pour réaliser un composé stable, il faut stabiliser la structure d'une manière ou d'une autre. Il se trouve que si vous ajoutez un anneau de benzène à chaque sommet du triangle,

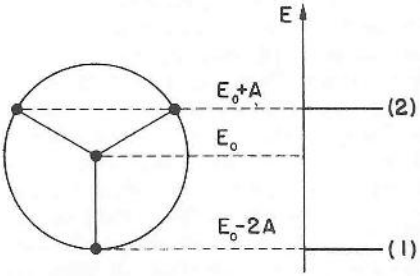


Fig. 15-15. Diagramme d'énergie pour un anneau de trois.

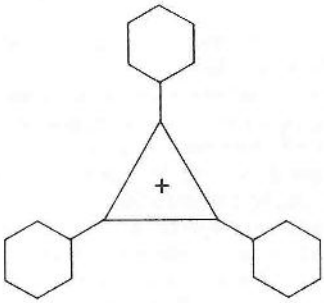


Fig. 15-16. L'ion positif (cathion) de triphényl-cyclopropanyl.

l'ion positif peut se faire. (On ne sait pas vraiment pourquoi il faut ajouter les anneaux de benzène.)

On peut analyser de façon semblable l'anneau à cinq côtés. Si vous dessinez le diagramme d'énergie, vous pouvez voir de façon qualitative que la structure à six électrons doit être tout particulièrement stable; c'est donc en tant qu'ion négatif que cette molécule sera la plus stable. Et de fait l'anneau de cinq est facile à faire et bien connu et il se comporte toujours comme un ion négatif. De même façon, vous pouvez vérifier facilement qu'un anneau de 4 ou de 8 n'est pas très intéressant, mais qu'un anneau de 10 ou de 14 – comme celui de 6 – devrait être particulièrement stable en tant qu'objet neutre.

15-6 Autres utilisations de l'approximation

Il existe deux autres situations similaires que nous allons décrire brièvement. Pour analyser la structure d'un atome, nous pouvons considérer que les électrons remplissent des couches successives. La théorie de Schrödinger sur le mouvement des électrons ne peut être aisément mise en œuvre que s'il s'agit d'un *seul* électron se déplaçant dans un champ « central » – un champ ne variant qu'en fonction de la distance par rapport à un point. Alors, comment peut-on analyser ce qui se passe dans un atome avec 22 électrons?! Une manière consiste à utiliser une sorte d'approximation de particules indépendantes. Vous calculez d'abord ce qui se passe avec un électron. Vous obtenez un certain nombre de niveaux d'énergie. Vous placez un électron dans l'état d'énergie le plus bas. Pour un modèle grossier, vous pouvez continuer d'ignorer les interactions entre électrons et vous pouvez continuer à remplir les couches successives, mais il existe un moyen d'obtenir de meilleurs réponses en tenant compte – au moins d'une manière approchée – de l'effet de la charge électrique portée par l'électron. Chaque fois que vous ajoutez un électron, vous calculez l'amplitude pour qu'il se trouve aux divers emplacements, et vous utilisez ensuite cette amplitude pour faire une certaine estimation d'une espèce de distribution de charge à symétrie sphérique. Vous utilisez le champ de cette distribution en même temps que le champ du noyau positif et de tous les électrons antérieurs, pour calculer les états disponibles pour l'électron suivant. De cette manière vous pouvez obtenir des corrections raisonnables pour l'énergie de l'atome neutre et des états ionisés. Ce que vous trouvez ainsi, c'est qu'il existe des couches d'énergie, tout à fait comme ce que nous avons vu pour les électrons dans une molécule en anneau. Avec une couche partiellement remplie, l'atome montrera une tendance à se saisir d'un ou plusieurs électrons supplémentaires, ou bien à perdre quelques électrons, de manière à passer à l'état plus stable d'une couche remplie.

Cette théorie explique le mécanisme qui gouverne les propriétés chimiques fondamentales tout au long de la table périodique des éléments. Les gaz inertes sont les éléments pour lesquels une couche vient juste d'être complétée, et il est particulièrement difficile de les faire réagir. (Quelques-uns réagissent, bien sûr – avec l'oxygène et le fluor, par exemple; mais les composés obtenus sont très faiblement liés; les gaz appelés inertes sont presque inertes.) Un atome ayant un électron de plus ou de moins qu'un gaz inerte perdra ou prendra facilement un électron pour passer à la situation particulièrement stable (état de basse énergie) associée au fait d'avoir une couche complètement remplie – ce sont ces éléments chimiques très actifs dont la valence est + 1 ou – 1.

L'autre situation se rencontre en physique nucléaire. Dans les noyaux atomiques, les protons et les neutrons interagissent très fortement entre eux. Et pourtant on peut, là aussi, utiliser le modèle des particules

indépendantes, pour analyser la structure nucléaire. C'est d'abord expérimentalement que l'on s'est aperçu que les noyaux particulièrement stables contenaient des neutrons en nombre bien défini – à savoir 2, 8, 20, 28, 50, 82. Les noyaux contenant ces mêmes nombres de protons sont eux aussi particulièrement stables. Comme, au début, on n'avait pas d'explication pour ces nombres, on les a appelés les « nombres magiques » de la physique nucléaire. Il est bien connu que les neutrons et les protons interagissent fortement les uns avec les autres; les gens ont donc été très surpris quand ils se sont aperçus qu'un modèle de particules indépendantes prévoyait une structure de couche faisant intervenir les premiers des nombres magiques. Le modèle supposait que chaque nucléon (proton ou neutron) se déplaçait dans un potentiel central créé par les effets moyens de tous les autres nucléons. Ce modèle ne réussit cependant pas à fournir des valeurs correctes pour les nombres magiques plus élevés. Maria Mayer et, indépendamment Jensen et ses collaborateurs, ont alors découvert qu'en prenant le modèle des particules indépendantes et en y ajoutant seulement une correction d'« interaction spin-orbite », on pouvait tirer de ce modèle amélioré tous les nombres magiques. (L'interaction spin-orbite rend l'énergie du nucléon plus basse si son spin est dans la même direction que son moment angulaire orbitale dans son mouvement au sein du noyau.) La théorie nous apprend d'autres choses encore – sa description de ce qu'on appelle la « structure de couche » nous permet de prédire certaines caractéristiques des noyaux et des réactions nucléaires.

L'approximation des particules indépendantes s'est révélée très utile pour un vaste domaine de sujets divers – depuis la physique de l'état solide jusqu'à la chimie, la biologie, la physique nucléaire. Ce n'est souvent qu'une approximation grossière, mais elle permet de comprendre pourquoi il y a des conditions particulièrement stables – en couches. Du fait qu'elle laisse de côté toute la complexité des interactions entre particules individuelles, il n'y a pas lieu de s'étonner qu'elle soit souvent tout à fait incapable de fournir de manière correcte de nombreux détails importants.

16

Variation des amplitudes avec la position

16-1 Les amplitudes le long d'une droite

16-2 La fonction d'onde

16-3 Les états de moment défini

16-4 Normalisation des états en x

16-5 L'équation de Schrödinger

16-6 Les niveaux d'énergie quantifiés

16-1 Les amplitudes le long d'une droite

Nous allons maintenant regarder comment varient dans l'espace les amplitudes de probabilité de la mécanique quantique. Dans certains des chapitres précédents, vous avez pu avoir cette impression désagréable que certaines choses étaient laissées de côté. Par exemple, quand nous avons parlé de la molécule d'ammoniac, nous avons pris l'option de la décrire en termes de deux états de base. Pour l'un de ces états de base, nous avons pris la situation pour laquelle l'atome d'azote se trouve « au-dessus » du plan des trois atomes d'hydrogène, et, pour l'autre, celle où il est « en dessous ». Pourquoi avons-nous pris uniquement ces deux états? Pourquoi ne serait-il pas possible que l'atome d'azote soit à 2 angströms au-dessus du plan des trois atomes d'hydrogène, ou bien à 3 angströms ou à 4? Très certainement, l'atome d'azote pourrait occuper beaucoup de positions diverses. A nouveau, lorsque nous avons parlé de l'ion moléculaire d'hydrogène, dans lequel il y a un électron que deux protons se partagent, nous avons imaginé deux états de base: l'un pour l'électron au voisinage du proton numéro 1, et l'autre pour l'électron au voisinage du proton numéro 2. C'est bien évident que nous laissions de nombreux détails de côté. L'électron n'est pas exactement à l'emplacement du proton numéro 2, il n'est que dans le voisinage. Il peut se trouver quelque part au-dessus du proton, ou au-dessous, ou sur sa gauche, ou sur sa droite.

Nous avons, sciemment, éludé ces détails. Nous avons dit que, seuls, certains aspects du problème nous intéressaient, et, par suite, nous avons supposé que l'électron au voisinage du proton numéro 1 se mettrait dans une certaine condition assez bien définie. Alors, la probabilité de trouver l'électron aurait eu une certaine distribution assez bien définie au voisinage du proton, mais les détails ne nous importaient pas.

On peut aussi voir les choses d'une autre manière. Dans notre discussion sur l'ion moléculaire d'hydrogène, nous avions choisi une description approchée, lorsque nous parlions en termes de deux états de base. En réalité, il y a une foule d'états. Un électron au voisinage du proton, peut se mettre dans la situation de l'état le plus bas, mais il y a

aussi de nombreux états excités. Pour chaque état excité, la distribution de l'électron au voisinage du proton est différente. Nous avons ignoré ces états excités, en déclarant que seule la situation de plus basse énergie nous importait. Mais ce sont justement ces autres états excités qui donnent lieu à des distributions diverses de l'électron autour du proton. Si nous voulons décrire en détail l'ion moléculaire d'hydrogène, nous devons prendre aussi en considération ces autres états de base possibles. Nous pourrions le faire de diverses manières dont l'une consisterait à considérer de plus près des états pour lesquelles la position de l'électron dans l'espace est plus explicitement décrite.

Nous sommes maintenant en mesure d'envisager une procédure plus élaborée qui nous permettra de parler de manière précise de la position de l'électron, ceci en donnant une amplitude de probabilité pour trouver l'électron en quelque endroit que ce soit. Cette théorie plus complète fournira les soubassements des approximations que nous avons faites dans nos discussions antérieures. Les équations que nous avions alors peuvent apparaître comme une sorte d'approximation de la théorie plus complète.

Mais pourquoi n'avons-nous pas commencé par la théorie plus complète, en faisant les approximations au fur et à mesure? Nous avons pensé qu'il vous serait plus facile de saisir les rouages de la mécanique quantique en commençant par les approximations à deux états pour tendre progressivement vers la théorie plus complète, plutôt qu'en abordant le sujet en sens inverse. Notre façon d'aborder le sujet se trouve ainsi être dans l'ordre inverse de celui que vous trouverez dans beaucoup de livres.

Quand nous entrerons dans le vif du sujet, vous remarquerez l'abandon d'une règle que nous avons toujours suivie jusqu'à présent. Chaque fois que nous avons abordé un sujet, nous avons essayé de donner une description plus ou moins complète de la physique – cherchant, si possible, à vous montrer où conduisaient les idées énoncées. Tout en décrivant certains détails particuliers, nous nous sommes efforcés de vous montrer les conséquences générales d'une théorie, de sorte que vous puissiez voir où elle pouvait conduire. Nous allons abandonner cette règle; nous allons voir comment on peut parler des amplitudes de probabilité dans l'espace et vous montrer les équations différentielles qui les gouvernent. Nous n'aurons pas le temps de traiter des nombreuses implications qui découlent directement de cette théorie. De fait nous ne pourrons pas même aller jusqu'à relier cette théorie à certaines des formules approchées que nous avons utilisées précédemment – en ce qui concerne par exemple la molécule d'hydrogène ou celle d'ammoniac. Il nous faudra, cette fois, abandonner notre travail en cours de route. Nous nous approchons de la fin du cours et nous ne pourrons faire mieux que de vous donner une introduction aux idées générales et de vous indiquer les relations entre ce que nous aurons fait et certaines autres méthodes d'approche de la théorie quantique. Nous espérons vous en dire assez pour vous permettre de voler de vos propres ailes, et de lire des livres qui vous apprendront les nombreuses implications des équations que nous allons établir. Après tout, il nous faut bien laisser quelque chose pour l'avenir.

Comment un électron peut-il se déplacer le long d'une ligne d'atomes? Revoyons une fois encore ce que nous avons appris à ce sujet. Quand un électron a une certaine amplitude pour sauter d'un atome à l'atome voisin, il existe alors des états d'énergie définie, pour lesquels l'amplitude de

probabilité pour trouver l'électron est distribuée le long du réseau sous la forme d'une onde progressive. Pour les grandes longueurs d'onde – c'est-à-dire pour les faibles valeurs du nombre d'ondes k – l'énergie de l'état est proportionnelle au nombre d'ondes. Pour un réseau cristallin de pas b, dans lequel l'amplitude par unité de temps pour le saut de l'électron d'un atome à l'autre est $iA/\hbar$, l'énergie de l'état est reliée à k (pour kb petit) par

$$E = Ak^2b^2 \tag{16.1}$$

(voir le paragraphe 13-3). Nous avons vu aussi qu'un groupe d'ondes de ce type avec des énergies voisines pouvait constituer un paquet d'ondes ayant le comportement d'une particule classique de masse effective m_{eff} donnée par:

$$m_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2}{2Ab^2}. \tag{16.2}$$

Du fait que les ondes d'amplitude de probabilité se comportent dans un cristal comme une particule, on pourrait bien s'attendre à ce que la description quantique d'une particule présente le même type de comportement ondulatoire. Imaginez un réseau linéaire et supposez que nous rendions le pas b de plus en plus petit. A la limite nous pourrions trouver l'électron n'importe où le long de la ligne. Nous serions passés à une distribution continue des amplitudes de probabilité. Nous aurions l'amplitude pour trouver l'électron n'importe où le long de la ligne. Ce serait une manière de décrire le mouvement d'un électron dans le vide. En d'autres termes, si nous imaginons l'espace comme une infinité de points tous très proches les uns des autres, et si nous savons établir les équations qui relient les amplitudes en un point aux amplitudes aux points voisins, nous aurons les lois quantiques du mouvement d'un électron dans l'espace.

Commençons par rappeler certains des principes généraux de la mécanique quantique. Supposez que nous ayons dans un système quantique une particule qui peut s'y trouver dans diverses conditions. Nous appelons «état» toute condition particulière dans laquelle un électron peut se trouver et nous la représentons par un vecteur d'état, disons $|\phi\rangle$. Une autre condition peut être représentée par un autre vecteur d'état, disons $|\psi\rangle$. Nous introduisons ensuite l'idée d'états de base. Nous disons qu'il y a un ensemble d'états de base $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$, $|4\rangle$etc., ayant les propriétés suivantes. D'abord, tous ces états sont tout à fait distincts – nous disons qu'ils sont orthogonaux. Par là, nous voulons dire que pour deux états de base quelconques $|i\rangle$ et $|j\rangle$, l'amplitude $\langle i|j\rangle$ pour qu'un électron que l'on sait être dans l'état i soit aussi dans l'état j est égale à zéro – à moins bien sûr que $|i\rangle$ et $|j\rangle$ représentent un même état. Symboliquement, nous écrivons

$$\langle i\,|\,j\rangle = \delta_{ij}. \tag{16.3}$$

Vous vous souviendrez que $\delta_{ij} = 0$ si i et j sont différents et que $\delta_{ij} = 1$ si i et j sont un même nombre.

Ensuite, les états de base $|i\rangle$ doivent constituer un ensemble complet, de sorte que n'importe quel état puisse être représenté en termes de ces états de base. C'est-à-dire que n'importe quel état $|\phi\rangle$ doit pouvoir être décrit

complètement par la donnée des amplitudes $\langle i|\phi\rangle$ pour qu'une particule dans l'état $|\phi\rangle$ se trouve aussi dans l'état $|i\rangle$. En fait, le vecteur d'état $|\phi\rangle$ est égal à la somme de tous les états de base, chacun étant multiplié par un coefficient qui est l'amplitude pour que l'état $|\phi\rangle$ soit aussi dans l'état $|i\rangle$:

$$|\phi\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|\phi\rangle. \tag{16.4}$$

Finalement, si nous considérons deux états quelconques $|\phi\rangle$ et $|\psi\rangle$, l'amplitude pour que l'état $|\psi\rangle$ soit aussi dans l'état $|\phi\rangle$ sera déterminée en faisant d'abord la projection de l'état $|\psi\rangle$ sur les états de base et en projetant à nouveau à partir de ces états de base sur l'état $|\phi\rangle$. Nous écrivons cela de la manière suivante:

$$\langle\phi|\psi\rangle = \sum_i \langle\phi|i\rangle\langle i|\psi\rangle. \tag{16.5}$$

La somme s'étend bien sûr à tout l'ensemble des états de base $|i\rangle$.

Quand nous considérions un électron sur une ligne d'atomes, au chapitre 13, nous avions pris pour états de base l'ensemble des états pour lesquels l'électron est localisé en l'un des atomes. L'état de base $|n\rangle$ représentait la condition pour laquelle l'électron est localisé à l'atome numéro « n ». (Que nous appelions nos états de base $|n\rangle$ au lieu de $|i\rangle$ n'a bien sûr aucune signification particulière.) Un peu plus tard, nous avons préféré désigner les états de base par la coordonnée x_n de l'atome plutôt que par son numéro d'ordre. L'état $|x_n\rangle$ est le même que l'état $|n\rangle$, seule l'écriture a changé. Ensuite, selon les règles générales, n'importe quel état, disons $|\psi\rangle$, est déterminé une fois les amplitudes données pour qu'un électron dans l'état $|\psi\rangle$ soit aussi dans les divers états $|x_n\rangle$. Pour des raisons pratiques, nous avons utilisé le symbole C_n pour ces amplitudes,

$$C_n = \langle x_n|\psi\rangle. \tag{16.6}$$

Du fait que les états de base sont associés à des positions sur la ligne, nous pouvons concevoir l'amplitude C_n comme une fonction de la coordonnée x et écrire $C(x_n)$. De façon générale, les amplitudes $C(x_n)$ vont varier avec le temps et sont donc aussi des fonctions de t; mais, sauf exception, nous ne nous soucierons pas d'écrire explicitement cette dépendance.

Au chapitre 13, nous avons ensuite conjecturé que la variation des amplitudes $C(x_n)$ avec le temps devait être dictée par l'équation hamiltonienne (Eq. 13.3). Dans notre nouvelle notation, cette équation s'écrit

$$i\hbar\frac{\partial C(x_n)}{\partial t} = E_0C(x_n) - AC(x_n + b) - AC(x_n - b). \tag{16.7}$$

Les deux derniers termes sur la droite représentent le processus par lequel un électron provenant de l'atome $(n + 1)$ ou de l'atome $(n - 1)$ vient se placer en n.

Nous avons trouvé que l'Eq. (16.7) a des solutions qui correspondent à des états d'énergie définie, que nous avons écrits ainsi

$$C(x_n) = e^{iEt/\hbar}e^{ikx_n}. \tag{16.8}$$

Pour les états de faible énergie, les longueurs d'onde sont grandes (k est faible), et l'énergie est reliée à k par

$$E = (E_0 - 2A) + Ak^2b^2, \tag{16.9}$$

elle est aussi donnée par l'Eq. (16.1) si nous choisissons notre zéro d'énergie de façon à ce que $(E_0 - 2A) = 0$.

Voyons ce qui se passerait si nous faisions tendre le pas b vers zéro, tout en conservant le nombre d'ondes k inchangé. Si seul b changeait, le dernier terme de l'Eq. (16.9) tendrait tout simplement vers zéro et il n'y aurait plus de physique. Mais supposez que A et b varient ensemble de sorte que le produit Ab^2 reste constant quand b tend vers zéro – faisant appel à l'Eq. (16.2), nous remplaçons Ab^2 par la constante $\hbar^2/2m_{\text{eff}}$. Dans ces conditions, l'Eq. (16.9) resterait la même, mais que deviendrait alors l'équation différentielle (16.7)?

Nous allons d'abord récrire l'Eq. (16.7) sous la forme

$$i\hbar \frac{\partial C(x_n)}{\partial t} = (E_0 - 2A)C(x_n) + A[2C(x_n) - C(x_n + b) - C(x_n - b)]. \tag{16.10}$$

Avec notre choix pour E_0, le premier terme disparaît. Nous pouvons ensuite penser à une fonction continue $C(x)$ qui passe par les valeurs propres $C(x_n)$ en chaque x_n. Quand le pas b tend vers zéro, les points x_n se rapprochent de plus en plus, et la quantité entre crochets (si nous maintenons une variation de $C(x)$ suffisamment régulière) devient tout simplement proportionnelle à la dérivée seconde de $C(x)$. Nous pouvons écrire – comme vous pourrez vous en convaincre en faisant le développement de Taylor de chaque terme – l'égalité

$$2C(x) - C(x + b) - C(x - b) \approx -b^2 \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2}. \tag{16.11}$$

A la limite de b nul, en maintenant b^2A égal à K, l'Eq. (16.7) devient

$$i\hbar \frac{\partial C(x)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_{\text{eff}}} \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2}. \tag{16.12}$$

Nous avons une équation qui nous dit que le taux de variation de $C(x)$ – l'amplitude pour trouver l'électron en x – en fonction du temps, dépend de l'amplitude pour trouver l'électron en des points voisins et ceci d'une manière proportionnelle à la seconde dérivée de l'amplitude par rapport à la position.

L'équation quantique correcte pour le mouvement d'un électron dans l'espace libre fut découverte en premier par Schrödinger. Pour un mouvement le long d'une droite, elle a exactement la forme de l'Eq. (16.12) après que l'on ait remplacé m_{eff} par m la masse de l'électron dans l'espace libre. Pour un mouvement le long d'une droite dans l'espace libre, l'équation de Schrödinger s'écrit

$$i\hbar \frac{\partial C(x)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2}. \tag{16.13}$$

* On peut aisément concevoir que l'amplitude A pour passer de x_{n+1} à x_n augmente lorsque les points x_n se rapprochent les uns des autres.

Nous ne voulons pas vous faire croire que nous avons établi l'équation de Schrödinger, mais seulement vous montrer une manière de voir les choses. Quand Schrödinger a écrit cette équation pour la première fois, il en a donné une sorte de démonstration fondée sur des raisonnements heuristiques et sur quelques brillantes suppositions intuitives. Certains des raisonnements qu'il a utilisés étaient même faux, mais cela n'a pas d'importance; ce qui importe c'est qu'en fin de compte l'équation donne une description correcte de la nature. Le but de notre discussion était simplement de vous montrer que l'équation fondamentale de la mécanique quantique (Eq. 16.13) a la même forme que celle que vous obtenez pour le cas limite d'un électron se déplaçant sur une ligne d'atomes. On peut donc penser à l'équation différentielle en (16.13) comme à la description de la diffusion d'une amplitude de probabilité d'un point à l'autre le long d'une ligne. Autrement dit, si l'électron a une certaine amplitude pour être en un point, il aura, un instant plus tard, une certaine amplitude pour être en des points voisins. De fait, l'équation ressemble un peu aux équations de diffusion que nous avons utilisées au volume I. Mais il y a une différence essentielle: le coefficient imaginaire devant la dérivée par rapport au temps donne un comportement complètement différent de celui que vous obtiendriez pour la diffusion ordinaire, par exemple pour un gaz se répandant autour d'un tube fin. La diffusion ordinaire donne lieu à des solutions exponentielles réelles, tandis que les solutions de l'Eq. (16.13) sont des ondes complexes.

16-2 La fonction d'onde

Maintenant que vous avez une certaine idée sur la façon dont les choses vont se présenter, nous voulons revenir au point de départ et étudier la description du mouvement d'un électron le long d'une droite sans avoir à considérer des états associés à des atomes dans un réseau. Nous voulons retourner au point de départ et voir quelles idées nous devons utiliser si nous voulons décrire le mouvement d'une particule libre dans l'espace. Étant donné que nous nous intéressons au comportement d'une particule dans un milieu continu, nous aurons affaire à un nombre infini d'états possibles et, comme vous le verrez, les idées que nous avons élaborées pour traiter d'un nombre fini d'états devront subir quelques modifications techniques.

Tout d'abord, nous maintenons le vecteur d'état $|x\rangle$ comme représentation d'un état pour lequel une particule est exactement localisée à la coordonnée x. A toute valeur de x le long de la ligne – par exemple 1,73 ou 9,67 ou 10,00 –, correspond un état. Nous prendrons ces états x comme états de base et, si nous incluons tous les points de la droite, nous aurons un ensemble complet pour un mouvement à une dimension. Supposez que nous ayons maintenant un type différent d'état, disons $|\psi\rangle$, pour lequel un électron est distribué d'une certaine manière le long de la droite. Une façon de décrire cet état est de donner toutes les amplitudes pour que l'électron se trouve aussi dans chacun des états de base $|x\rangle$. Nous devons donner un ensemble infini d'amplitudes, une pour chaque x. Nous écrirons ces amplitudes sous la forme $\langle x|\psi\rangle$. Chacune de ces amplitudes est un nombre complexe et puisqu'il y a un nombre complexe de ce type pour chaque valeur de x, l'amplitude $|x\rangle$ est tout simplement une fonction de x. Nous pouvons aussi l'écrire sous la forme $C(x)$,

$$C(x) \equiv \langle x \mid \psi\rangle. \tag{16.14}$$

Nous avons déjà eu affaire à des amplitudes qui varient d'une manière continue en fonction des coordonnées, lorsqu'au chapitre 7 nous avons parlé des variations de l'amplitude

avec le temps. Nous avons montré par exemple que l'amplitude pour une particule d'impulsion définie doit avoir une variation particulière dans l'espace. Si une particule a une impulsion définie p et une énergie définie correspondante E, l'amplitude pour qu'elle se trouve en une position x quelconque doit avoir l'aspect suivant

$$\langle x \mid \psi \rangle = C(x) \propto e^{+ipx/\hbar}. \tag{16.15}$$

Cette équation exprime un principe général important de la mécanique quantique, qui relie les états de base correspondant aux diverses positions dans l'espace à un autre système d'états de base – à savoir: tous les états d'impulsion définie. Les états d'impulsion définie sont souvent plus pratiques que les états en x pour certains types de problèmes. L'un et l'autre ensemble d'états de base sont bien sûr tout aussi acceptables pour la description d'une situation de mécanique quantique. Nous reviendrons plus tard sur la question de leur relation réciproque. Pour le moment nous voulons nous en tenir à notre discussion sur une description en termes des états $|x\rangle$.

Avant de continuer, nous voulons faire un petit changement de notation qui, nous l'espérons, n'introduira pas trop de confusion. La fonction $C(x)$, définie dans l'Eq. (16.14) aura une forme qui dépendra bien entendu de l'état $|\psi\rangle$ considéré. Il nous faudrait l'indiquer d'une manière ou d'une autre. Par exemple, nous pourrions spécifier de quelle fonction $C(x)$ il s'agit par un indice inférieur, disons $C_\psi(x)$. Ceci serait une notation parfaitement satisfaisante, mais elle est un peu compliquée et ce n'est pas celle que vous trouverez dans la plupart des livres. Presque tout le monde laisse tomber la lettre C et utilise le symbole ψ pour définir la fonction

$$\psi(x) \equiv C_\psi(x) = \langle x \mid \psi \rangle. \tag{16.16}$$

Cette notation étant la plus utilisée dans le monde entier, il vaut mieux vous y habituer pour ne pas être déroutés quand vous la rencontrerez quelque part. Gardez cependant à l'esprit que nous allons maintenant utiliser ψ de deux manières différentes. Dans l'Eq. (16.14), ψ est une désignation que nous avons donnée à un état physique particulier de l'électron. Par contre, dans l'Eq. (16.16) le symbole ψ est utilisé pour définir une fonction mathématique de x laquelle est égale à l'amplitude pour être localisé en chaque point x le long de la ligne. Nous espérons que ce ne sera pas trop déroutant, une fois que vous vous serez fait à cette idée. A propos, la fonction $\psi(x)$ est habituellement appelée la «fonction d'onde» – car c'est le plus souvent une fonction complexe des variables, qui représente une onde.

Ayant défini $\psi(x)$ comme l'amplitude pour qu'un électron dans l'état ψ se trouve dans la position x, nous serions tenté d'interpréter le module carré de ψ comme probabilité de trouver un électron à la position x. Malheureusement la probabilité de trouver une particule exactement en un point donné est nulle. En général, l'électron sera étalé sur une certaine région de la droite et, comme il y a sur tout segment même petit un nombre infini de points, la probabilité que l'électron soit en l'un de ces points ne peut pas être un nombre non nul. On ne peut décrire la probabilité de trouver un électron qu'au moyen d'une *distribution de probabilité**, qui fixe

* Pour une discussion sur les distributions de probabilité voir Vol. I, paragraphe 6-4.

la probabilité *relative* de trouver l'électron en diverses positions approximatives le long de la droite. Soit prob$(x, \Delta x)$ la chance de trouver l'électron dans un petit intervalle Δx au voisinage de x. Pour toute situation physique, si nous nous plaçons à une échelle suffisamment petite, la probabilité variera d'une manière régulière d'un endroit à l'autre et, pour tout segment Δx, petit, mais non nul, elle sera proportionnelle à Δx. Nous pouvons modifier nos définitions de manière à tenir compte de cela.

On peut concevoir l'amplitude $\langle x | \psi \rangle$ comme représentant une sorte de « densité d'amplitude » pour tous les états de base $| x \rangle$ dans une petite région. Puisque la probabilité de trouver un électron dans un petit intervalle Δx doit être proportionnelle à cet intervalle, nous modifions notre définition de $\langle x | \psi \rangle$ de façon qu'elle réponde à la relation suivante:

$$\text{prob}\,(x, \Delta x) = |\langle x \mid \psi \rangle|^2 \, \Delta x.$$

L'amplitude $\langle x | \psi \rangle$ est donc proportionnelle à l'amplitude pour qu'un électron dans l'état ψ se trouve dans l'état de base x et la constante de proportionnalité est choisie de manière à ce que le module carré de l'amplitude $\langle x | \psi \rangle$ donne la *densité de probabilité* pour trouver l'électron dans une petite région quelconque. On peut récrire l'équation ci-dessus sous la forme

$$\text{prob}\,(x, \Delta x) = |\psi(x)|^2 \, \Delta x. \tag{16.17}$$

Il nous faut maintenant modifier certaines de nos équations précédentes pour les rendre compatibles avec cette nouvelle définition d'une amplitude de probabilité. Supposez que nous ayons un électron dans l'état $| \psi \rangle$ et que nous voulions connaître l'amplitude pour le trouver dans un état différent $| \phi \rangle$, lequel peut correspondre à un autre type d'étalement de l'électron. S'il s'agissait d'un ensemble fini d'états discrets, nous aurions utilisé l'Eq. (16.5). Avant la modification de notre définition des amplitudes, nous aurions écrit

$$\langle \phi \mid \psi \rangle = \sum_{\text{tout } x} \langle \phi \mid x \rangle \langle x \mid \psi \rangle. \tag{16.18}$$

Si l'une et l'autre de ces amplitudes sont normalisées de la façon que nous avons décrite ci-dessus, une somme sur tous les états d'une petite région de x donnerait la même chose qu'une multiplication par x, et la somme sur toutes les valeurs de x devient alors tout simplement une intégrale. Avec nos définitions modifiées, la forme correcte devient

$$\langle \phi \mid \psi \rangle = \int_{\text{tout } x} \langle \phi \mid x \rangle \langle x \mid \psi \rangle \, dx. \tag{16.19}$$

L'amplitude $\langle x | \psi \rangle$ est ce que nous appelons maintenant $\psi(x)$ et de façon similaire, nous décidons que l'amplitude $\langle x | \phi \rangle$ sera représentée par $\phi(x)$. Nous souvenant que $\langle \phi | x \rangle$ est le conjugué complexe de $\langle x | \phi \rangle$, nous pouvons récrire l'Eq. (16.18)

$$\langle \phi \mid \psi \rangle = \int \phi^*(x) \psi(x) \, dx. \tag{16.20}$$

Avec nos nouvelles définitions, toutes les formules que nous avions précédemment, s'appliquent à condition de remplacer tout signe de sommation par une intégrale sur x.

Il nous faut ajouter une précision à ce que nous venons de dire. Tout ensemble satisfaisant d'états de base doit être complet, pour que son utilisation donne une description correcte

de ce qui se passe. Pour un électron dans une dimension, ne spécifier que les états de base $|x\rangle$ ne suffit pas, car, pour chacun de ces états, l'électron peut avoir son spin ou bien en haut ou bien en bas. Une façon d'obtenir un ensemble complet consiste à prendre deux ensembles d'états suivant x, l'un pour le spin vers le haut et l'autre pour le spin vers le bas. Mais nous ne nous soucierons pas de ces complications pour l'instant.

16-3 Les états de moment défini

Supposez que nous ayons un électron dans un état $|\psi\rangle$ décrit par l'amplitude de probabilité $\langle x|\psi\rangle = \psi(x)$. Nous savons que ceci représente un état pour lequel l'électron est étalé le long de la ligne suivant une certaine distribution, de sorte que la probabilité de trouver l'électron dans un petit intervalle dx à l'emplacement x est simplement

$$\text{prob}\,(x, dx) = |\psi(x)|^2\, dx.$$

Que pouvons-nous dire sur l'impulsion de cet électron? Nous pourrions nous demander quelle est la probabilité pour que cet électron ait l'impulsion p? Calculons d'abord l'amplitude pour que l'état $|\psi\rangle$ soit dans un autre état $|\text{mom}\,p\rangle$, que nous définissons comme un état d'impulsion définie p. Nous pouvons trouver cette amplitude en utilisant notre Eq. (16.20), qui est la clef pour le calcul des amplitudes. En termes de l'état $|\text{mom}\,p\rangle$

$$\langle \text{mom}\,p\,|\,\psi\rangle = \int_{x=-\infty}^{+\infty} \langle \text{mom}\,p\,|\,x\rangle\langle x\,|\,\psi\rangle\, dx. \tag{16.21}$$

Et la probabilité pour que l'on trouve l'électron avec l'impulsion p devrait être donnée par le module carré de cette amplitude. Nous avons cependant, cette fois encore, une petite difficulté au sujet des normalisations. De manière générale, nous pouvons nous interroger seulement sur la probabilité de trouver un électron avec une impulsion à l'intérieur d'un petit domaine dp au voisinage de p. La probabilité pour que l'impulsion ait exactement une certaine valeur p doit être nulle (à moins que l'état se trouve être un état d'impulsion définie). Si nous demandons la probabilité de trouver l'impulsion à l'intérieur d'un petit domaine dp alors nous obtiendrons une probabilité finie. Il y a diverses manières d'ajuster les normalisations. Nous choisirons celle que nous considérons être la plus pratique, bien que cet aspect puisse vous échapper pour l'instant.

Nous définissons les normalisations de manière à ce que la probabilité soit reliée à l'amplitude par

$$\text{prob}\,(p, dp) = |\langle \text{mom}\,p\,|\,\psi\rangle|^2\, \frac{dp}{2\pi\hbar}\cdot \tag{16.22}$$

Avec cette définition, la normalisation de l'amplitude $\langle \text{mom}\,p\,|\,x\rangle$ est déterminée. L'amplitude $\langle \text{mom}\,p\,|\,x\rangle$ est bien sûr le conjugué complexe de l'amplitude $\langle x\,|\,\text{mom}\,p\rangle$, cette dernière étant celle qui figure dans notre Eq. (16.15). Avec la normalisation que nous avons choisie, il se trouve que la constante de proportionnalité placée devant l'exponentielle est tout simplement égale à 1. Plus précisément,

$$\langle \text{mom}\,p\,|\,x\rangle = \langle x\,|\,\text{mom}\,p\rangle^* = e^{-ipx/\hbar}. \tag{16.23}$$

L'équation (16.21) devient alors

$$\langle \text{mom } p \mid \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ipx/\hbar} \langle x \mid \psi \rangle \, dx. \tag{16.24}$$

L'ensemble de cette équation et de l'Eq. (16.22) nous permet de déterminer la distribution d'impulsion pour tout état $|\psi\rangle$.

Prenons un cas particulier – par exemple celui d'un électron localisé dans une certaine région au voisinage de $x = 0$. Prenons une fonction d'onde ayant la forme suivante:

$$\psi(x) = Ke^{-x^2/4\sigma^2} \tag{16.25}$$

La distribution de probabilité en x pour cette fonction d'onde en est le module carré, c'est-à-dire

$$\text{prob}\,(x, dx) = P(x)\,dx = K^2 e^{-x^2/2\sigma^2}\,dx. \tag{16.26}$$

La fonction de densité de probabilité est une courbe gaussienne représentée en Fig. 16-1. La plus grande partie de la probabilité est concentrée entre $x = +\sigma$ et $x = -\sigma$. Nous disons que la « demi-largeur » de la courbe est σ. (Plus précisément, pour quelque chose réparti suivant cette distribution, σ est égal à la racine carrée de la moyenne des carrés de la coordonnée x.) Il nous faudrait choisir la constante K de façon que la densité de probabilité $P(x)$ ne soit pas simplement *proportionnelle* à la probabilité par unité de longueur de trouver l'électron, mais une échelle telle que $P(x)\Delta x$ soit *égal* à la probabilité de trouver l'électron dans l'intervalle Δx au voisinage de x. Nous obtenons la constante K qui correspond à cela, en imposant que $\int_{-\infty}^{+\infty} P(x)dx = 1$, puisqu'il doit y avoir une probabilité unité pour que l'électron soit trouvé quelque part. Dans le cas présent, nous obtenons $K = (2\pi\sigma^2)^{-1/4}$.

[Nous avons utilisé le fait que $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2}dt = \sqrt{\pi}$; voir Vol. I, page 40-6.]

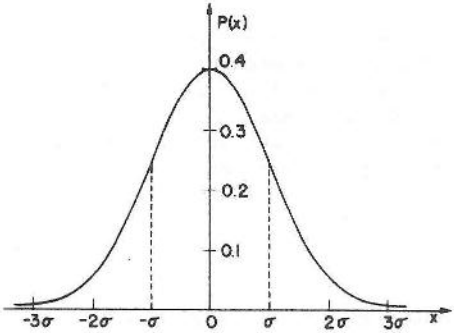


Fig. 16-1. La densité de probabilité pour la fonction d'onde de l'Eq. (16.24).

Cherchons maintenant la distribution en impulsion. Soit $\phi(p)$ l'amplitude pour trouver l'électron avec l'impulsion p,

$$\phi(p) \equiv \langle \text{mom } p \mid \psi \rangle. \tag{16.27}$$

En portant l'Eq. (16.25) dans l'Eq. (16.24) nous obtenons

$$\phi(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ipx/\hbar} \cdot Ke^{-x^2/4\sigma^2}\, dx. \tag{16.28}$$

l'intégrale peut être récrite sous la forme

$$Ke^{-p^2\sigma^2/\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(1/4\sigma^2)(x+2ip\sigma^2/\hbar)^2} dx. \tag{16.29}$$

Nous pouvons maintenant faire la substitution $u = x + 2ip\sigma^2/\hbar$ et l'intégrale devient

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2/4\sigma^2}\, du = 2\sigma\sqrt{\pi}. \tag{16.30}$$

(Les mathématiciens ne seraient sans doute pas d'accord avec notre procédé, néanmoins le résultat est correct.)

$$\phi(p) = (8\pi\sigma^2)^{1/4} e^{-p^2\sigma^2/\hbar^2}. \tag{16.31}$$

D'où le résultat intéressant que la fonction d'amplitude en p a précisément la même forme mathématique que la fonction d'amplitude en x; seule la largeur de la gaussienne est différente. Nous pouvons aussi écrire

$$\phi(p) = (2\pi\eta^2)^{-1/4} e^{-p^2/4\eta^2}, \tag{16.32}$$

où la demi-largeur η de la distribution de p est reliée à la demi-largeur de la distribution de x par

$$\eta = \frac{\hbar}{2\sigma}. \tag{16.33}$$

Notre résultat dit ceci: si nous donnons à x une distribution très étroite, en faisant σ très petit, η devient grand et la distribution en p est très étalée. Ou, à l'inverse, si nous avons une distribution étroite en p, il doit y correspondre une distribution étalée en x. Nous pouvons considérer σ et η comme une certaine mesure de l'incertitude sur la détermination de l'impulsion et de la position de l'électron dans l'état que nous étudions. Si nous les appelons respectivement Δp et Δx, l'Eq. (16.33) devient

$$\Delta p\, \Delta x = \frac{\hbar}{2}. \tag{16.34}$$

On peut prouver – c'est assez étonnant – que, pour aucune autre forme de distribution en x ou en p, le produit $\Delta p \Delta x$ ne peut être plus petit que celui que nous avons trouvé ici. La distribution gaussienne donne la plus petite valeur possible pour le produit des moyennes quadratiques. De manière générale, nous pouvons dire que

$$\Delta p\, \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}. \tag{16.35}$$

C'est là une expression quantitative du principe d'incertitude d'Heisenberg dont nous avons déjà discuté souvent de façon qualitative. Généralement, nous disions, de façon approximative, que la valeur minimum du produit $\Delta p \Delta x$ est du même ordre que $\hbar$.

16-4 Normalisation des états en x

Revenons à la discussion sur les modifications qu'il nous faut introduire dans les équations générales lorsque nous avons affaire à un continuum d'états de base. Lorsque nous avons un nombre fini d'états discrets, une condition fondamentale à laquelle doit répondre l'ensemble des états de base est

$$\langle i \mid j \rangle = \delta_{ij}. \tag{16.36}$$

Si une particule est dans un état de base, l'amplitude pour qu'elle soit dans un autre état de base est nulle. En choisissant une normalisation appropriée,.nous avons fait en sorte que $\langle i | i \rangle$ soit 1. Ces deux choses sont inclues dans l'Eq. (16.36). Nous voulons voir maintenant comment on peut modifier cette relation lorsque l'on utilise les états de base $|x\rangle$ d'une particule sur une droite. Si l'on sait que la particule est dans l'un des états de base $|x\rangle$, quelle est l'amplitude pour qu'elle soit dans un autre état de base $|x'\rangle$? Si x et x' sont deux emplacements différents le long de la droite, l'amplitude $\langle x | x' \rangle$ est certainement nulle, ce qui est en accord avec l'équation (16.36). Mais si x et x' sont égaux, l'amplitude $\langle x | x' \rangle$ ne sera pas 1, à cause de ce même vieux problème de normalisation. Pour voir comment nous pouvons arranger les choses, nous retournons à l'Eq. (16.19), que nous appliquons au cas particulier où l'état $|\varphi\rangle$ est précisément l'état de base $|x'\rangle$. Nous obtenons ainsi

$$\langle x' \mid \psi \rangle = \int \langle x' \mid x \rangle \psi(x)\, dx. \tag{16.37}$$

L'amplitude $\langle x | \psi \rangle$ est tout simplement ce que nous avons appelé la fonction $\psi(x)$. De même, l'amplitude $\langle x' | \psi \rangle$, qui se réfère au même état ψ, est la même fonction de la variable x', à savoir $\psi(x')$. Nous pouvons donc récrire l'Eq. (16.37) sous la forme

$$\psi(x') = \int \langle x' \mid x \rangle \psi(x)\, dx. \tag{16.38}$$

Cette équation doit être vraie pour tout état $|\psi\rangle$ et donc pour toute fonction arbitraire $\psi(x)$. Cette exigence devrait déterminer complètement la nature de l'amplitude $\langle x | x' \rangle$ – c'est bien sûr une fonction qui dépend de x et de x'.

Nous sommes ramenés au problème qui consiste à trouver une fonction $f(x, x')$ qui multipliée par $\psi(x)$ et intégrée sur tous les x, donne simplement la quantité $\psi(x')$. Or, il n'existe pas de fonction mathématique qui puisse faire cela! Du moins rien qui ressemble à ce que nous appelons normalement « fonction ».

Prenons pour x' le nombre particulier 0 et définissons l'amplitude $\langle 0 | x \rangle$ comme une certaine fonction de x, disons $f(x)$. L'Eq. (16.36) devient alors ceci:

$$\psi(0) = \int f(x)\psi(x)\, dx. \tag{16.39}$$

Quelle sorte de fonction $f(x)$ pourrait bien satisfaire à cette équation? Puisque l'intégrale ne doit pas dépendre des valeurs que prend $\psi(x)$ sauf pour x nulle, il faut que $f(x)$ soit 0 pour tout x autre que 0. Mais si $f(x)$ est 0 partout, l'intégrale sera zéro elle aussi et l'Eq. (16.39) ne sera pas satisfaite. Nous avons donc une situation impossible: nous voulons une fonction qui soit nulle partout, sauf en un point, et qui cependant donne une intégrale finie. Comme nous ne pouvons pas trouver de fonction qui remplisse ces conditions, une échappatoire consiste à dire que la fonction $f(x)$ est *définie* par l'Eq. (16.37). C'est-à-dire que $f(x)$ est la fonction qui rend (16.39) correcte. Cette fonction, inventée par Dirac, porte son nom; on l'écrit $\delta(x)$. Ainsi, en remplaçant $f(x)$ par cette fonction dans l'Eq. (16.39), l'intégrale sélectionne la valeur de $\psi(x)$ pour $x = 0$; tout ce que nous avons à dire de la fonction $\delta(x)$ est qu'elle possède cette étrange propriété. Et puisque l'intégrale ne doit pas dépendre des valeurs de $\psi(x)$ pour tout x différent de zéro, la fonction $\delta(x)$ doit être nulle partout sauf en $x = 0$. En résumé, nous pouvons écrire

$$\langle 0 \mid x \rangle = \delta(x), \tag{16.40}$$

où $\delta(x)$ est définie par

$$\psi(0) = \int \delta(x)\psi(x)\, dx. \tag{16.41}$$

Remarquez ce qui se passe lorsqu'on prend pour ψ la fonction particulière « 1 ». L'Eq. (16.41) devient alors

$$1 = \int \delta(x)\, dx. \tag{16.42}$$

Autrement dit, la fonction $\delta(x)$ qui a la propriété d'être nulle partout sauf en $x = 0$, a cependant une intégrale finie de valeur 1. Il nous faut donc imaginer un infini fantastique en un point pour que la surface totale sous $\delta(x)$ soit égale à 1.

Une façon de concevoir ce qu'est la fonction δ de Dirac, consiste à imaginer une série de rectangles – ou, à votre choix toute autre fonction qui ait la forme d'un pic – qui soient de plus en plus étroits et de plus en plus hauts en gardant toujours une surface unité; voyez la Fig. 16-2. L'intégrale de cette fonction de $-\infty$ à $+\infty$ est toujours 1. Si vous la multipliez par une fonction $\psi(x)$ quelconque et si vous intégrez le produit, vous obtenez quelque chose qui est approximativement la valeur de la fonction en $x = 0$, l'approximation devenant meilleure au fur et à mesure que le rectangle devient plus étroit. Vous pouvez donc vous imaginer la fonction $\delta(x)$ comme la limite de ce processus. Mais la seule chose importante est que la fonction soit définie de sorte que l'Eq. (16.31) soit vraie pour toute fonction $\psi(x)$. Cela définit de manière unique la fonction δ. Ses propriétés sont alors telles que nous les avons décrites.

Si nous changeons l'argument x de la fonction δ en $x - x'$, les relations correspondantes sont

$$\delta(x - x') = 0, \qquad x' \neq x,$$

$$\int \delta(x - x')\psi(x)\, dx = \psi(x'). \tag{16.43}$$

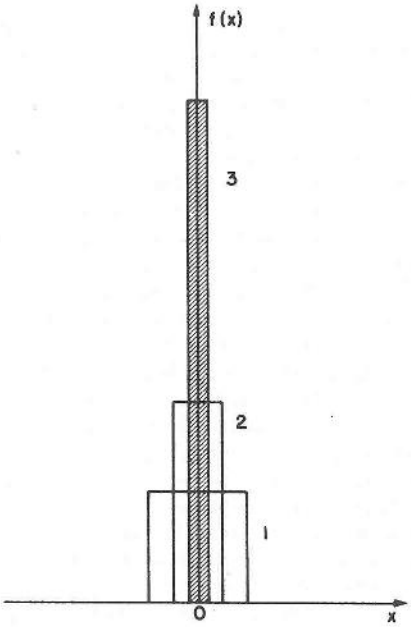


Fig. 16-2. Une série de fonctions, toutes de surface unité, qui ressemble de plus en plus à $\delta(x)$.

Si nous prenons pour amplitude $\langle x | x' \rangle$ l'expression $\delta(x - x')$, l'Eq. (16.38) est alors satisfaite. Ainsi, la condition correspondant à (16.36) pour nos états de base en x est

$$\langle x' \mid x \rangle = \delta(x - x'). \tag{16.44}$$

Nous en avons ainsi terminé avec les modifications des équations fondamentales, modifications qu'il nous fallait faire pour traiter du continuum des états de base qui correspondent aux points le long d'une droite. L'extension à trois dimensions est assez immédiate. Nous remplaçons d'abord la coordonnée x par le vecteur $\mathbf{r}$. Les intégrales sur x sont alors remplacées par des intégrales sur x, y et z. Elles deviennent des intégrales de volume. Et enfin, il faut remplacer la fonction δ à une dimension tout simplement par le produit de trois fonctions δ, l'une en x, une autre en y et la troisième en z, $\delta(x - x')\delta(y - y')\delta(z - z')$. En rassemblant toutes ces choses, nous obtenons l'ensemble suivant d'équations sur les amplitudes pour une particule à trois dimensions:

$$\langle \phi \mid \psi \rangle = \int \langle \phi \mid \boldsymbol{r} \rangle \langle \boldsymbol{r} \mid \psi \rangle \, d\,\mathrm{Vol}, \tag{16.45}$$

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{r} \mid \psi \rangle &= \psi(\boldsymbol{r}), \\ \langle \boldsymbol{r} \mid \phi \rangle &= \phi(\boldsymbol{r}), \end{aligned} \tag{16.46}$$

$$\langle \phi \mid \psi \rangle = \int \phi^*(\boldsymbol{r}) \psi(\boldsymbol{r}) \, d\,\mathrm{Vol}, \tag{16.47}$$

$$\langle \boldsymbol{r}' \mid \boldsymbol{r} \rangle = \delta(x - x')\, \delta(y - y')\, \delta(z - z'), \tag{16.48}$$

Que se passe-t-il lorsqu'il y a plus d'une particule? Nous allons vous dire comment l'on traite le cas de deux particules et vous verrez aisément ce qu'il faut faire, si vous voulez vous occuper d'un nombre plus grand. Supposez deux particules que nous appelons particule No 1 et particule No 2. Qu'allons-nous prendre pour états de base? Si nous décrivons un état en disant que la particule 1 est en x_1 et la particule 2 est en x_2, nous aurons un ensemble tout à fait correct, que nous écrirons $|x_1x_2\rangle$. Notez que la donnée de *la position de l'une des deux particules ne définit pas* un état de base. Chaque état de base doit décrire le système entier. Vous ne devez pas penser que chaque particule se déplace indépendamment comme une onde à trois dimensions. Tout état physique peut se définir en donnant toutes les amplitudes $|x_1,x_2\rangle$ pour trouver les deux particules en x_1 et x_2. L'amplitude généralisée est donc une fonction de deux ensembles de coordonnées x_1 et x_2. Vous voyez qu'une telle fonction n'est pas une onde, au sens d'une oscillation qui se déplace dans les trois dimensions. De façon générale, ce n'est pas non plus le simple produit de deux ondes individuelles, une pour chaque particule, mais une sorte d'onde selon les six dimensions définies par x_1 et x_2. S'il y a dans la nature deux particules qui interagissent entre elles, il n'y a pas moyen de décrire ce qui arrive à l'une des deux particules en cherchant à écrire une fonction d'onde pour elle uniquement. Les fameux paradoxes que nous avons considérés dans les chapitres précédents – où nous affirmions que les mesures faites sur une particule permettaient de prévoir ce qui allait arriver à une autre particule, ou encore que ces mesures détruisaient une interférence – ont donné beaucoup de difficultés aux gens qui, à tort, essayaient de penser à la fonction d'onde pour une particule toute seule et non à la fonction d'onde correcte qui dépend des coordonnées des deux particules. La description complète ne peut se faire de façon correcte qu'en utilisant des fonctions des coordonnées des deux particules.

16-5 L'équation de Schrödinger

Jusqu'à présent, nous nous sommes uniquement souciés de décrire des états susceptibles de représenter un électron situé en n'importe quel point de l'espace. Il nous faut maintenant voir comment insérer dans notre description la physique de ce qui peut se produire dans diverses circonstances. Comme précédemment, il nous faut voir comment les états peuvent varier avec le temps. Si nous avons un état $|\psi\rangle$ qui se transforme un peu plus tard dans un autre état $|\psi'\rangle$, nous pouvons décrire la situation à tout instant en faisant de la fonction d'onde – qui n'est rien d'autre que l'amplitude $\langle r|\psi\rangle$ – une fonction du temps aussi bien qu'une fonction des coordonnées. On peut alors décrire une particule dans une situation donnée par une fonction d'onde dépendant du temps $\psi(\boldsymbol{r}, t) = \psi(x, y, z, t)$. Cette fonction d'onde, qui varie avec le temps, décrit l'évolution des états successifs qui se produisent au cours du temps. Cette « représentation d'espace » – qui donne les projections de l'état $|\psi\rangle$ sur les états de base $|r\rangle$ – peut ne pas être toujours la plus pratique; mais c'est elle que nous allons considérer d'abord.

Au chapitre 8, nous avons décrit la variation des états en fonction du temps en terme du hamiltonien H_{ij}. La variation des diverses amplitudes en fonction du temps était donnée par l'équation matricielle

$$i\hbar \frac{dC_i}{dt} = \sum_j H_{ij}C_j. \tag{16.49}$$

Cette équation nous dit que la variation de chaque amplitude C_i en fonction du temps est proportionnelle à toutes les autres amplitudes C_j, avec les coefficients de proportionnalité H_{ij}.

Quel aspect peut bien prendre l'Eq. (16.49) lorsqu'on utilise un continuum d'états de base $|x\rangle$? Souvenons-nous d'abord que l'Eq. (16.49) peut aussi s'écrire

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle i \mid \psi \rangle = \sum_j \langle i \mid \hat{H} \mid j \rangle \langle j \mid \psi \rangle.$$

Ce que nous avons à faire est maintenant bien clair. Pour la représentation x nous pouvons écrire

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle x \mid \psi \rangle = \int \langle x \mid \hat{H} \mid x' \rangle \langle x' \mid \psi \rangle \, dx'. \tag{16.50}$$

La somme sur tous les états de base j, se trouve remplacée par une intégrale sur x'. Puisque $\langle x | \hat{H} | x' \rangle$ doit être une certaine fonction de x et de x', nous pouvons l'écrire sous la forme $H(x, x')$ – ce qui correspond au H_{ij} de l'Eq. (16.49). L'Eq. (16.50) est donc identique à

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi(x) = \int H(x, x') \psi(x') \, dx'$$

avec (16.51)

$$H(x, x') \equiv \langle x \mid \hat{H} \mid x' \rangle.$$

D'après l'Eq. (16.51), le taux de changement de ψ au point x doit dépendre de la valeur de ψ en tous les autres points x'; le facteur $H(x, x')$ est l'amplitude par unité de temps pour que l'électron saute de x' à x. *Cependant, il se trouve que dans la nature cette amplitude est nulle sauf pour des points x' très proches de x.* Cela implique – comme nous l'avons vu dans l'exemple de la chaîne d'atomes au début de ce chapitre, Eq. (16.12) – que le terme de droite de l'Eq. (16.51) peut être exprimé en termes de ψ et des dérivées de ψ par rapport à x, toutes évaluées au point x.

Pour une particule se déplaçant librement dans l'espace, sans qu'il y ait de force ni de perturbation, la loi correcte de la physique est

$$\int H(x, x') \psi(x') \, dx' = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x).$$

Où avons-nous trouvé cette forme? Nulle part. Il n'est pas possible de la déduire de quoi que ce soit que vous connaissiez. Elle est sortie de l'esprit de Schrödinger, lorsqu'il luttait pour trouver une compréhension des observations expérimentales du monde réel. Pourquoi doit-elle être ainsi, vous pouvez en avoir une certaine intuition en pensant à la façon dont nous avons établi l'Eq. (16.12) lorsque nous avons considéré la propagation d'un électron dans un cristal.

Les particules libres ne sont pas, à vrai dire, très excitantes. Que se passe-t-il si nous faisons agir des forces sur la particule? Eh bien, si la force sur la particule peut être dérivée d'un potentiel scalaire $V(x)$ – nous pensons à des forces électriques, non magnétiques – et si nous nous en tenons à des énergies faibles, de sorte que nous pouvons ignorer les complications dues

aux mouvements relativistes, le hamiltonien qui s'adapte au monde réel donne alors ceci

$$\int H(x, x')\psi(x')\,dx' = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + V(x)\psi(x). \tag{16.52}$$

A nouveau, vous pouvez vous faire une certaine idée de l'origine de cette équation si vous revenez au mouvement d'un électron dans un cristal et si vous regardez comment il faudrait modifier les équations pour tenir compte d'une lente variation de l'énergie de l'électron d'un emplacement atomique à l'autre – ce serait le cas s'il y avait un champ électrique à travers le cristal. Le terme E_0 de l'Eq. (16.7) varierait alors lentement avec la position et correspondrait au nouveau terme que nous avons ajouté dans (16.52).

[Vous vous demandez sans doute pourquoi nous sommes allés directement de l'Eq. (16.51) à l'Eq. (16.52) au lieu de vous donner tout simplement l'expression correcte pour l'amplitude $H(x, x') = \langle x|\hat{H}|x'\rangle$. La raison en est que $H(x, x')$ ne peut s'exprimer qu'au moyen de fonctions algébriques étranges, bien que toute l'intégrale à droite de l'Eq. (16.51) puisse s'écrire avec des choses qui vous sont maintenant familières. Si vous êtes vraiment curieux, $H(x, x')$ peut s'écrire de la manière suivante:

$$H(x, x') = -\frac{\hbar^2}{2m}\delta''(x - x') + V(x)\,\delta(x - x'),$$

où δ'' représente la seconde dérivée de la fonction delta. Cette fonction assez étrange peut être remplacée par un opérateur algébrique différentiel, qui lui est totalement équivalent:

$$H(x, x') = \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right\}\delta(x - x).$$

Nous *n*'utiliserons *pas* ces expressions et nous travaillerons directement avec la forme donnée en (16.52).]

Si nous portons l'expression (16.52) dans l'intégrale en (16.50), nous obtenons pour $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$ l'équation différentielle suivante:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) + V(x)\psi(x). \tag{16.53}$$

Si nous nous intéressons à un mouvement à trois dimensions, nous voyons clairement comment modifier l'Eq. (16.53). Il suffit de remplacer d^2/dx^2 par

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

et $V(x)$ par $V(x, y, z)$. L'amplitude $\psi(x, y, z)$ pour un électron qui se déplace dans un potentiel $V(x, y, z)$ obéit à l'équation différentielle

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi. \tag{16.54}$$

C'est ce qu'on appelle l'équation de Schrödinger, et ce fut la première équation de mécanique quantique jamais écrite. Elle a été écrite par Schrödinger avant qu'aucune des équations quantiques décrites dans ce livre n'ait été découverte.

Bien que nous ayons abordé le sujet selon une voie complètement différente, le grand moment historique de la naissance de la description quantique de la matière s'est produit lorsque Schrödinger en 1926 a écrit pour la première fois son équation. Pendant de longues années, la structure atomique interne de la matière était restée un grand mystère. Personne n'avait été capable de comprendre ce qui maintient la matière ensemble, pourquoi il y a des forces de liaisons chimiques et surtout comment il peut se faire que des atomes puissent être stables. Si Bohr avait su donner une description du mouvement interne d'un électron dans un atome d'hydrogène, description qui paraissait expliquer le spectre de la lumière émise par cet atome; la raison pour laquelle les électrons se déplacent de cette manière restait un mystère. La découverte par Schrödinger des équations propres du mouvement des électrons à l'échelle atomique a fourni une théorie à partir de laquelle on peut calculer des phénomènes atomiques de façon quantitative, précise et détaillée. En principe, l'équation de Schrödinger permet d'expliquer tous les phénomènes atomiques sauf ceux qui font intervenir le magnétisme et la relativité. Elle permet d'expliquer les niveaux d'énergie d'un atome ainsi que tous les faits qui concernent les liaisons chimiques. Cependant, ceci n'est vrai qu'en principe – pour résoudre exactement n'importe quel problème sauf les plus simples, les calculs deviennent rapidement trop compliqués. Seuls les atomes d'hydrogène et d'hélium ont pu être calculés avec une grande précision. Cependant, à l'aide de diverses approximations, dont certaines sont assez vaseuses, de nombreux faits concernant des atomes plus compliqués et concernant les liaisons chimiques des molécules ont pu être compris. Nous vous avons montré certaines de ces approximations au cours des chapitres précédents.

L'équation de Schrödinger, telle que nous l'avons écrite, ne tient compte d'aucun effet magnétique. Il est possible de tenir compte de ces effets d'une manière approchée en ajoutant quelques termes de plus à l'équation. Cependant, comme nous l'avons vu au volume II, le magnétisme est essentiellement un effet relativiste; une description correcte du mouvement d'un électron dans un champ électromagnétique arbitraire ne peut donc se faire que par une équation relativiste. L'équation relativiste correcte pour le mouvement d'un électron a été découverte par Dirac une année après que Schrödinger ait proposé son équation; cette équation se présente sous une forme très différente. Nous ne pourrons pas du tout en discuter ici.

Avant de regarder certaines conséquences de l'équation de Schrödinger, nous voudrions vous montrer comment elle se présente pour un système avec un grand nombre de particules. Nous ne ferons aucun usage de cette équation; nous voulons simplement vous la montrer pour que vous puissiez bien voir que la fonction d'onde n'est pas simplement une onde ordinaire dans l'espace, mais qu'elle est une fonction de beaucoup de variables. S'il y a beaucoup de particules, l'équation devient

$$-i\hbar\frac{\partial\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3,\ldots)}{\partial t}=\sum_i\frac{\hbar^2}{2m_i}\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial x_i}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_i}+\frac{\partial^2\psi}{\partial x_i}\right\}+V(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_1,\ldots)\psi. \quad (16.55)$$

La fonction de potentiel V est l'équivalent classique de l'énergie potentielle totale de toutes les particules. Si aucune force extérieure n'agit sur les particules, la

fonction V est simplement l'énergie électrostatique d'interaction de toutes les particules. Autrement dit, si la $i^{ième}$ particule porte la charge $Z_i q_e$, la fonction V est alors simplement*

$$V(r_1, r_2, r_3, \ldots) = \sum \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} e^2. \tag{16.56}$$

16-6 Les niveaux d'énergie quantifiés

Dans un chapitre ultérieur, nous examinerons en détail une solution de l'équation de Schrödinger dans un exemple particulier. Mais nous voudrions vous montrer tout de suite la conséquence la plus remarquable de l'équation de Schrödinger: n'est-il pas surprenant qu'une équation différentielle, qui ne fait intervenir que des fonctions continues et des variables continues dans l'espace, puisse donner lieu à des effets quantiques tels que les niveaux discrets d'énergie dans les atomes. Ce qu'il faut comprendre, c'est pourquoi un électron confiné dans une certaine région de l'espace du fait d'un certain «puits» de potentiel, doit nécessairement avoir une énergie égale à l'une des valeurs d'un ensemble bien défini de valeurs discrètes.

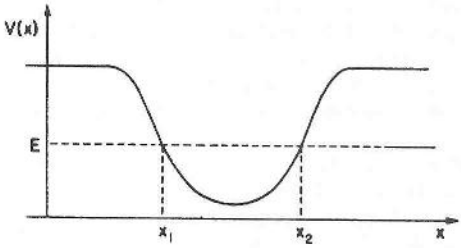


Fig. 16-3. Un puits de potentiel pour une particule se déplaçant selon x.

Imaginez, dans une situation à une dimension, un électron dont l'énergie potentielle varie avec x comme indiqué dans la Fig. 16-3. Nous supposerons que ce potentiel est statique – qu'il ne varie pas avec le temps. De même que nous l'avons fait bien souvent, nous allons chercher des solutions qui correspondent à des états d'énergie définie, ou autrement dit de fréquence définie. Essayons une solution de la forme

$$\psi = a(x)e^{-iEt/\hbar}. \tag{16.57}$$

Si nous portons cette fonction dans l'équation de Schrödinger, nous trouvons que la fonction $a(x)$ doit satisfaire à l'équation différentielle suivante:

$$\frac{d^2a(x)}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar}[V(x) - E]a(x). \tag{16.58}$$

* Nous utilisons la convention des volumes précédents selon laquelle $e^2 = q_e^2/4\pi\epsilon_0$.

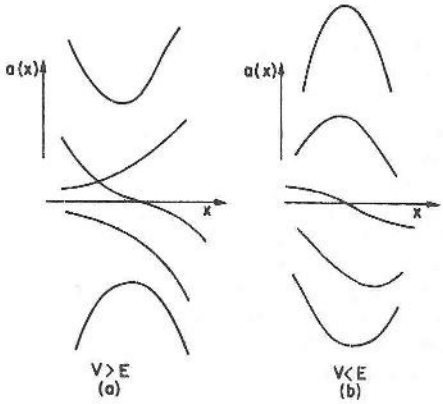


Fig. 16-4. Les formes possibles pour la fonction d'onde $a(x)$ pour $V > E$ et pour $V < E$.

Cette équation nous dit que, pour tout x, la dérivée seconde de $a(x)$ par rapport à x est proportionnelle à $a(x)$, le coefficient de proportionnalité étant donné par la quantité $(V - E)$. La dérivée seconde de $a(x)$ est le taux de changement de sa pente. Si le potentiel V est plus grand que l'énergie E de la particule, le taux de changement de la pente de $a(x)$ aura le même signe que $a(x)$. Cela implique que, vue de l'axe x, la courbe de $a(x)$ sera convexe; elle aura, plus ou moins le caractère de la fonction exponentielle positive ou négative $e^{\pm x}$. Ainsi, dans la région à gauche de x_1 sur la Fig. 16-3, là où V est plus grand que l'énergie supposée E, la fonction $a(x)$ devrait avoir l'une ou l'autre des formes montrées dans la partie (a) de la Fig. 16-4.

Par contre, si le potentiel V est plus grand que l'énergie E, la dérivée seconde de $a(x)$ par rapport à x sera de signe opposé à celui de $a(x)$,

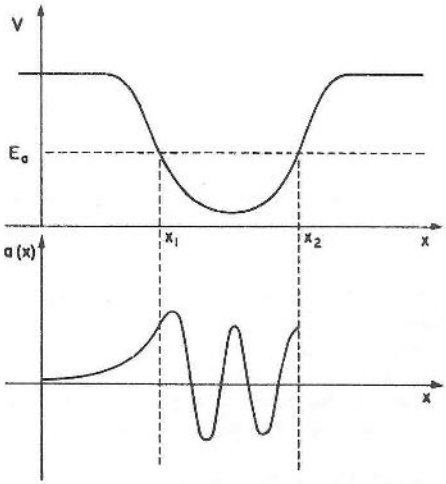


Fig. 16-5. Une fonction d'onde correspondant à l'énergie et allant vers zéro pour les x négatifs.

et la courbe de $a(x)$, vue de l'axe x, sera toujours concave, elle ressemblera donc à l'une ou l'autre des courbes montrées dans la partie (b) de la Fig. 16-4. Morceau par morceau, la solution a alors grossièrement la forme d'une sinusoïde.

Voyons maintenant si nous pouvons construire graphiquement une solution pour la fonction $a(x)$, qui correspond à une particule d'énergie E_a dans le potentiel V indiqué dans la Fig. 16-3. Comme nous cherchons à décrire la situation d'une particule liée, *à l'intérieur* du puits de potentiel, nous voulons des solutions pour lesquelles l'onde ait une très faible amplitude lorsque x est loin du puits de potentiel. Nous pouvons facilement imaginer une courbe telle que celle de la Fig. 16-5 qui tend vers zéro pour les grandes valeurs négatives de x et croît régulièrement quand on s'approche de x_1. V étant égal à E_a en x_1, la courbure de la fonction devient nulle en ce point. Entre x_1 et x_2, la quantité $V-E_a$ est toujours négative; la courbe $a(x)$, vue de l'axe x, est donc toujours concave et sa courbure est d'autant plus grande que la différence entre V et E_a est grande. Si l'on prolonge la courbe dans la région entre x_1 et x_2, elle doit ressembler plus ou moins à celle que nous avons tracée dans la Fig. 16-5.

Prolongeons maintenant cette courbe dans la région à droite de x_2. La courbe s'éloigne de l'axe et prend du champ lorsque l'on va vers de grandes valeurs positives de x – voir la Fig. 16-6. Pour l'énergie E_a que nous avons choisie, la solution pour $a(x)$ devient de plus en plus grande lorsque x croît. En fait, sa *courbure* s'accroît aussi (si le potentiel reste plat). L'amplitude prend rapidement des proportions considérables. Quel est le sens de tout cela? C'est tout simplement que la particule n'est pas « liée » à l'intérieur du puits de potentiel. Il est infiniment plus probable de la trouver *à l'extérieur* du puits que *dedans*. Pour la solution que nous avons construite, l'électron a plus de chance de se trouver à $x = +\infty$, que nulle part ailleurs. Nous avons échoué dans notre recherche d'une solution pour une particule liée.

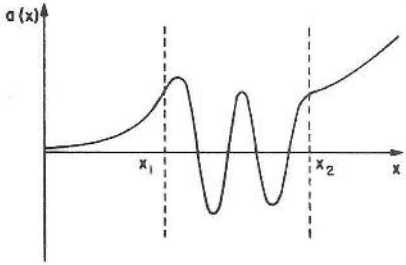


Fig. 16-6. La fonction d'onde $a(x)$ de la Fig. 16-5, prolongée au-delà de x_2.

Essayons avec une autre énergie, par exemple une énergie un peu plus grande que E_a – telle l'énergie E_b de la Fig. 16-7. Si nous commençons à partir de la gauche en procédant de la même manière que précédemment, nous obtenons la solution portée dans la partie inférieure de la Fig. 16-7. A première vue, on aurait pu penser que cette fois les choses iraient mieux, mais en fin de compte c'est tout aussi mauvais que pour E_a – la seule différence étant que $a(x)$ est maintenant de plus en plus *négatif* lorsque l'on va vers les grandes valeurs de x.

Cette dernière remarque pourrait bien nous mettre sur la voie: si un petit changement d'énergie de E_a à E_b fait basculer la courbe d'un côté à l'autre de l'axe, il existe peut-être une énergie intermédiaire pour laquelle la courbe tend vers zéro pour

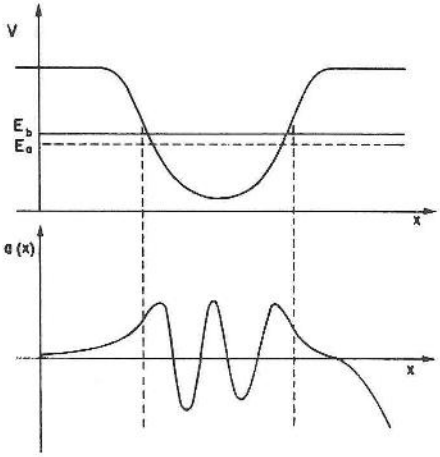


Fig. 16-7. La fonction d'onde $a(x)$ pour une énergie E_b plus grande que E_a.

les grandes valeurs de x. Une telle valeur de E existe en effet et nous avons dessiné la forme de la solution dans la Fig. 16-8.

Il vous faut bien comprendre que la solution dessinée dans la figure est très particulière. Si l'on devait augmenter ou diminuer un tant soit peu l'énergie, la courbe ressemblerait rapidement à l'une ou l'autre des deux courbes en pointillé sur la Fig. 16-8 et nous n'aurions plus les conditions propres à une particule liée. Nous aboutissons donc à ce résultat qu'une particule ne peut être liée à l'intérieur d'un puits de potentiel qu'à la condition d'avoir une énergie très précisément définie.

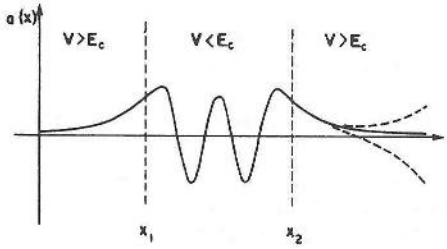


Fig. 16-8. Une fonction d'onde pour l'énergie E_c située entre E_a et E_b.

Est-ce à dire qu'il n'y a qu'une seule énergie possible pour une particule liée à l'intérieur d'un puits de potentiel? Non. D'autres énergies sont possibles, mais pas au voisinage immédiat de E_c. Remarquez que la fonction d'onde dessinée dans la Fig. 16-8 recoupe l'axe quatre fois entre x_1 et x_2. Si nous prenions une énergie nettement plus faible que E_c, nous pourrions avoir une solution qui ne recoupe l'axe que trois fois, deux fois, une fois ou pas du tout. Les solutions possibles sont représentées dans la Fig. 16-9. (Il peut y avoir aussi des solutions qui correspondent à des valeurs de l'énergie plus grande.) Notre conclusion est donc que, si une particule est liée à l'intérieur d'un puits de potentiel, son énergie ne peut avoir que certaines valeurs particulières constituant un spectre discret

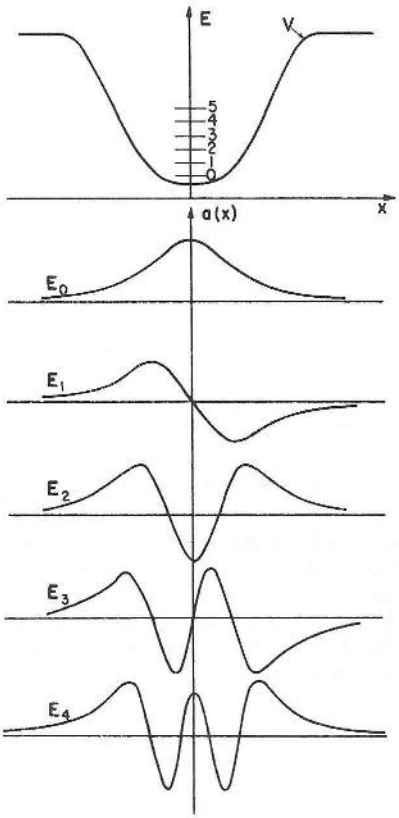


Fig. 16-9. La fonction d'onde $a(x)$ pour les états liés correspondant aux cinq premiers niveaux d'énergie.

d'énergie. Vous voyez comment une équation différentielle peut décrire le fait fondamental de la physique quantique.

Nous pourrions remarquer encore une chose. Si l'énergie E est plus grande que le niveau supérieur du puits de potentiel, il n'existe plus de solution discrète et toutes les énergies sont permises. Ces solutions correspondent à la diffusion de particules libres par un puits de potentiel. Nous avons rencontré un exemple de ce genre de solutions quand nous avons analysé les effets des atomes d'impureté dans un cristal.

17

Symétrie et lois de conservation

17-1 La symétrie

17-2 Symétrie et conservation

17-3 Les lois de conservation

17-4 La lumière polarisée

17-5 La désintégration du Λ^0

17-6 Glossaire des matrices de rotation

Révision: chapitre 52, Vol. I, *Symétrie dans les lois physiques*

Référence: Angular Momentum in Quantum Mechanics: A. R. Edmonds, Princeton University Press, 1957

17-1 La symétrie

En physique classique il y a un certain nombre de quantités qui sont *conservées* – telles que l'impulsion, l'énergie et le moment angulaire. Des théorèmes de conservation concernant les quantités correspondantes existent aussi en mécanique quantique. En mécanique quantique – et c'est ce qu'elle a de plus séduisant – les théorèmes de conservation sont, en un certain sens, déduits de quelque chose d'autre, tandis qu'en mécanique classique ils constituent pratiquement le fondement des lois. (Il est possible de faire en mécanique classique l'analogue de ce que nous allons faire en mécanique quantique, mais cela se situe à un niveau très élaboré.) Cependant, en mécanique quantique, les lois de conservation sont reliées de façon très fondamentale au principe de superposition des amplitudes et aux symétries des systèmes physiques sous diverses transformations. C'est le sujet du présent chapitre. Nous développerons ces idées presque exclusivement en parlant de la conservation du moment angulaire; mais le point essentiel est qu'en mécanique quantique, les théorèmes concernant la conservation de toutes sortes de quantités sont reliés aux symétries du système.

Nous commençons donc par les problèmes concernant les symétries des systèmes. Un exemple très simple est fourni par l'ion de la molécule d'hydrogène – nous aurions pu aussi bien considérer la molécule d'ammoniac – pour lequel il existe deux états. Nous avons pris pour états de base, d'une part celui pour lequel l'électron est voisin du proton numéro 1, et d'autre part celui pour lequel l'électron est voisin du proton numéro 2. Ces deux états – que nous avons désignés par $|1\rangle$ et $|2\rangle$ – sont représentés à nouveau dans la Fig. 17-1 (a).

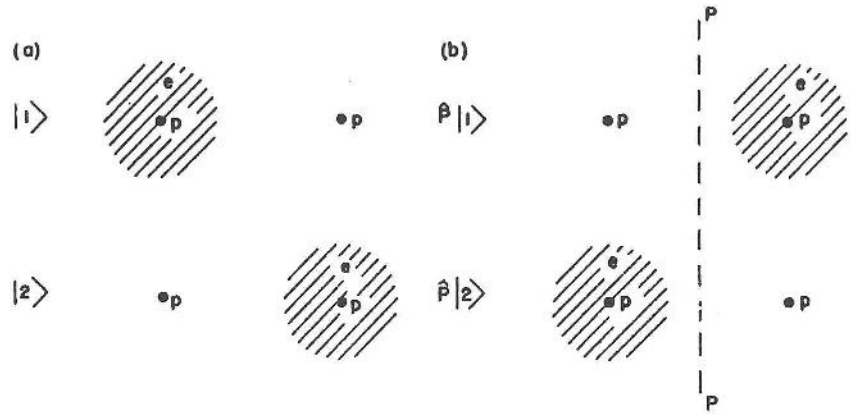


Fig. 17-1. La réflexion des états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ dans le plan *P-P* les transforme respectivement en $|2\rangle$ et $|1\rangle$.

Pour autant que les deux noyaux soient absolument identiques, ce système physique présente une certaine *symétrie*. En effet, si nous faisions une *réflexion* du système par rapport au plan médian des protons – tout ce qui se trouve d'un côté du plan étant transporté dans la position symétrique – nous aboutirions à la Fig. 17-1 (b). Comme les protons sont identiques, l'*opération de réflexion* change $|1\rangle$ en $|2\rangle$ et $|2\rangle$ en $|1\rangle$. Nous désignerons cette opération de réflexion par $\hat{P}$ et nous écrirons

$$\hat{P}\,|\,1\rangle = |\,2\rangle, \qquad \hat{P}\,|\,2\rangle = |\,1\rangle. \tag{17.1}$$

Notre $\hat{P}$ est donc un opérateur en ce sens qu'il «*agit*» sur un état pour en faire un autre état. Ce qu'il faut noter, c'est que $\hat{P}$ agissant sur un état *quelconque* produit *un autre* état du système.

$\hat{P}$, comme n'importe lequel des opérateurs que nous avons déjà rencontrés, a des éléments de matrice que l'on peut définir à l'aide de la notation usuelle et dont le sens est clair. Plus précisément,

$$P_{11} = \langle 1\,|\,\hat{P}\,|\,1\rangle \qquad \text{et} \qquad P_{12} = \langle 1\,|\,\hat{P}\,|\,2\rangle$$

sont les éléments de matrice obtenus en multipliant $\hat{P}|1\rangle$ et $\hat{P}|2\rangle$ à gauche par $\langle 1|$. Du fait de l'Eq. (17.1) ils ont pour valeurs

$$\begin{aligned} \langle 1\,|\,\hat{P}\,|\,1\rangle &= P_{11} = \langle 1\,|\,2\rangle = 0, \\ \langle 1\,|\,\hat{P}\,|\,2\rangle &= P_{12} = \langle 1\,|\,1\rangle = 1. \end{aligned} \tag{17.2}$$

On détermine de la même manière P_{21} et P_{22}. *Par rapport au système de base* $|1\rangle$ et $|2\rangle$,

la matrice $\hat{P}$ s'écrit

$$P = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{17.3}$$

Une fois encore, nous voyons qu'en mécanique quantique, les mots « matrice » et « opérateur » sont pratiquement interchangeables. Ils sont techniquement un peu différents, comme le sont un « nombre » et son « symbole » mais cette distinction a quelque chose de pédant et on peut l'ignorer. Que $\hat{P}$ définisse une opération ou que, dans les faits, on en tire une matrice de nombres, nous dirons indifféremment opérateur ou matrice.

Ici, nous voudrions souligner un point important. Nous *supposerons* que la *physique* de l'ensemble du système constitué de l'ion d'hydrogène moléculaire est *symétrique*. Il pourrait ne pas en être ainsi – cela dépend entre autres de ce qu'il y a au voisinage. Mais si le système est symétrique, le raisonnement qui suit est certainement correct. Imaginez que nous commencions au temps $t = 0$ avec le système dans l'état $|1\rangle$, et qu'après un certain temps t nous trouvions le système dans une situation plus compliquée – et donc dans une certaine combinaison des deux états de base. Rappelez-vous qu'au chapitre 8, pour représenter « l'évolution pendant un laps de temps », nous multipliions par l'opérateur $\hat{U}$. C'est une façon d'exprimer qu'au bout d'un certain temps – disons 15 secondes pour fixer les idées – le système se trouve dans un état différent de l'état initial. Par exemple, le système pourrait être pour 2/3 dans l'état $|1\rangle$ et pour 1/3 dans l'état $|2\rangle$ ce que nous écririons

$$|\psi \text{ à } 15 \text{ sec}\rangle = \hat{U}(15, 0)\,|1\rangle = \sqrt{2/3}\,|1\rangle + i\sqrt{1/3}\,|2\rangle. \tag{17.4}$$

Posons-nous la question suivante : qu'arrive-t-il si nous avons au départ le système dans l'état *symétrique* $|2\rangle$ et si nous attendons pendant 15 secondes dans les *mêmes conditions ?* Si le monde est symétrique – ce que nous supposons – nous devons bien entendu obtenir l'état symétrique de (17.4) :

$$|\psi \text{ à } 15 \text{ sec}\rangle = \hat{U}(15, 0)\,|2\rangle = \sqrt{2/3}\,|2\rangle + i\sqrt{1/3}\,|1\rangle. \tag{17.5}$$

Nous représentons ces idées sous forme graphique dans la Fig. 17-2. Donc, si *la physique* d'un système est symétrique par rapport à un certain plan et si nous pouvons établir le comportement d'un état particulier, alors nous connaissons aussi le comportement de l'état qui résulterait de la réflexion de l'état original autour du plan de symétrie.

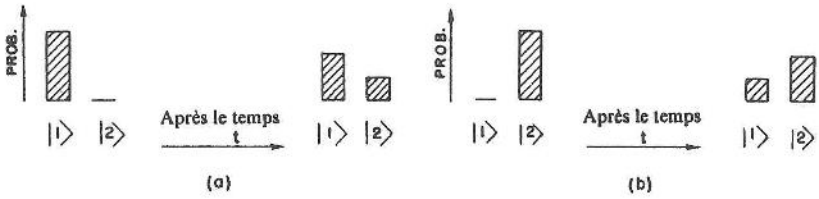


Fig. 17-2. Dans un système symétrique, si l'état $|1\rangle$ évolue comme indiqué dans la partie (a), l'état $|2\rangle$ devra évoluer comme indiqué dans la partie (b).

Nous voudrions exprimer les mêmes choses de façon un peu plus générale, c'est-à-dire un peu plus abstraite. Soit $\hat{Q}$ l'une quelconque des opérations que l'on peut appliquer à un système sans *changer la physique*. Quand nous disons $\hat{Q}$, en fait nous pouvons avoir à l'esprit l'opérateur $\hat{P}$ de réflexion dans le plan entre les deux atomes de la molécule d'hydrogène. Ou bien, dans un système à deux électrons, nous pourrions penser à l'opération d'*échange* des deux électrons. Ou encore, dans un système à symétrie sphérique, $\hat{Q}$ pourrait être l'opération de *rotation* de l'ensemble du système autour d'un certain axe et suivant un certain angle – rotation qui ne devrait pas changer la physique. Bien entendu, nous donnerions habituellement à $\hat{Q}$, un nom adapté à chaque cas particulier. Ainsi nous appellerons en général $\hat{R}_y(\theta)$ l'opération « faire tourner le système d'un angle θ autour de l'axe y ». Par $\hat{Q}$, nous entendons n'importe lequel des opérateurs que nous venons de décrire – ou tout autre qui laisserait fondamentalement inchangée la situation physique.

Cherchons encore d'autres exemples. Si nous avons un atome et *pas de champ magnétique externe* ou *pas de champ électrique externe*, une rotation des coordonnées autour d'un axe quelconque le laissera dans le même état physique. La molécule d'ammoniac est symétrique par rapport à la réflexion dans un plan parallèle au plan des trois hydrogènes – pour autant qu'il n'y ait pas de champ électrique. S'il y avait un champ électrique, il faudrait, au moment de faire la réflexion, changer aussi le champ électrique; le problème physique serait alors modifié. Mais, en l'absence de champ externe, la molécule est symétrique.

Parlons maintenant d'une situation générale. Supposons que l'on ait au départ un état $|\psi_1\rangle$ et qu'à tel ou tel moment dans des conditions physiques données, il soit passé à l'état $|\psi_2\rangle$. On peut écrire

$$|\psi_2\rangle = \hat{U}\,|\psi_1\rangle. \tag{17.6}$$

[C'est si vous voulez, l'Eq. (17.4).] Supposez que nous fassions subir à l'ensemble du système l'opération $\hat{Q}$. L'état $|\psi_1\rangle$ est transformé en l'état $|\psi_1'\rangle$, que nous pouvons aussi écrire $\hat{Q}\,|\psi_1\rangle$. De même, l'état $|\psi_2\rangle$ est changé en $|\psi'_2 = \hat{Q}\,|\psi_2\rangle$. *Si la physique* est symétrique pour $\hat{Q}$ (n'oubliez pas le *si* car il ne s'agit pas d'une propriété générale de tous les systèmes), alors, après le même laps de temps et dans les mêmes conditions, nous devrions avoir

$$|\psi_2'\rangle = \hat{U}\,|\psi_1'\rangle. \tag{17.7}$$

[Comme l'Eq. (17.5).] Mais nous pouvons écrire $\hat{Q}\,|\psi_1\rangle$ à la place de $|\psi_1'\rangle$ et $\hat{Q}\,|\psi_2\rangle$ à la place de $|\psi_2'\rangle$ et l'Eq. (17.7) peut se récrire

$$\hat{Q}\,|\psi_2\rangle = \hat{U}\hat{Q}\,|\psi_1\rangle. \tag{17.8}$$

Remplaçant maintenant $|\psi_2\rangle$ par $\hat{U}\,|\psi_1\rangle$ – d'après l'Eq. (17.6) – nous obtenons

$$\hat{Q}\hat{U}\,|\psi_1\rangle = \hat{U}\hat{Q}\,|\psi_1\rangle. \tag{17.9}$$

Il n'est pas difficile de comprendre ce que cela signifie. Dans le cas de l'ion d'hydrogène, cela veut dire que « faire une réflexion et attendre un moment » – c'est le terme de droite de l'Eq. (17.9) – équivaut à « attendre un moment puis faire une réflexion » –

c'est le terme de gauche. Ceci doit être vrai pour autant que U ne change pas sous la réflexion.

Puisque (17.9) est vrai *quel que* soit l'état de départ $|\psi_1\rangle$, cette équation concerne en réalité les opérateurs:

$$\hat{Q}\hat{U} = \hat{U}\hat{Q}. \tag{17.10}$$

C'est là où nous voulions en venir – *nous avons une expression mathématique de symétrie.* Lorsque la relation (17.10) est vraie, on dit que $\hat{U}$ et $\hat{Q}$ *commutent*. Nous pouvons maintenant *définir* la « symétrie » de la manière suivante: un système physique est *symétrique* par rapport à l'opération $\hat{Q}$ si $\hat{Q}$ commute avec $\hat{U}$, l'opérateur d'évolution dans le temps. [En termes de matrices, le produit de deux opérateurs est équivalent à un produit de matrices; ainsi l'Eq. (17.10) est également vraie pour les matrices Q et U, dans le cas d'un système symétrique sous la transformation Q.]

Incidemment, puisque pour un temps infiniment petit, nous avons $\hat{U} = 1 - i\hat{H}\epsilon/\hbar$ – où $\hat{H}$ est le hamiltonien habituel (voir chapitre 8) vous voyez que, si (17.10) est vrai, l'équation ci-dessous est également vraie

$$\hat{Q}\hat{H} = \hat{H}\hat{Q}. \tag{17.11}$$

Ainsi (17.11) constitue l'expression mathématique de la symétrie d'une situation physique sous l'opération $\hat{Q}$; (17.11) *définit* une symétrie.

17-2 Symétrie et conservation

Avant d'appliquer le résultat que nous venons d'obtenir, nous voudrions discuter un peu plus de l'idée de symétrie. Supposez que nous ayons affaire à une situation très particulière, telle que si nous faisons agir $\hat{Q}$ sur un état, nous obtenons le même état. C'est un cas très particulier, mais admettons que, pour un état $|\psi_0\rangle$, $|\psi'\rangle = \hat{Q}|\psi_0\rangle$ soit physiquement le même état que $|\psi_0\rangle$. Autrement dit, $|\psi'\rangle$ est le même état que $|\psi_0\rangle$ à quelque facteur de phase près*. Comment cela peut-il se produire? Prenons l'exemple de l'ion H_2^+ dans l'état que nous avions précédemment désigné par $|I\rangle$. Cet état a une égale amplitude pour être dans les états de base $|1\rangle$ ou $|2\rangle$. Les probabilités sont représentées par les zones hachurées de la Fig. 17-3 (a). Si nous opérons sur $|I\rangle$ avec l'opérateur de réflexion $\hat{P}$, nous aboutissons à un état inversé, $|I\rangle$ étant changé en $|2\rangle$ et $|2\rangle$ en $|1\rangle$. Or c'est à nouveau très exactement l'état $|I\rangle$. Si nous avons au départ l'état $|II\rangle$, les probabilités avant et après réflexion se révèlent identiques. Pourtant, si l'on considère *les amplitudes*, il y a une différence. Pour l'état $|I\rangle$ les amplitudes sont les *mêmes* après réflexion, mais pour l'état $|II\rangle$ elles ont

* Incidemment, vous pouvez montrer que $\hat{Q}$ est un opérateur *unitaire* autrement dit, s'il agit sur $|\psi\rangle$ pour donner un certain nombre que multiplie $|\psi\rangle$, ce nombre doit être de la forme $e^{i\delta}$, où δ est réel. C'est un point mineur dont la preuve repose sur la remarque suivante. Aucune opération du type réflexion ou rotation ne donne lieu à la perte d'une particule; la normalisation de $|\psi\rangle$ et de $|\psi'\rangle$ doit donc être la même, elles ne peuvent différer que par un facteur de phase purement imaginaire.

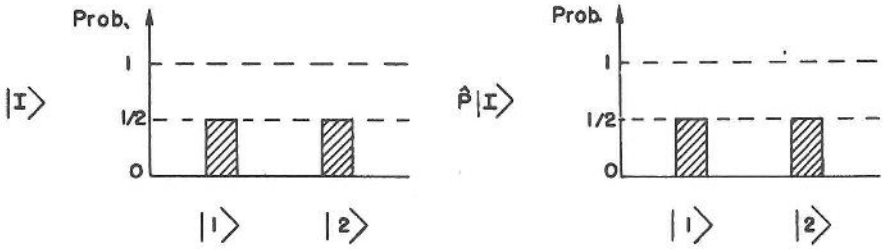


Fig. 17-3. L'état $|I\rangle$ et l'état $P|I\rangle$ obtenus par réflexion dans le plan central.

des signes opposés. En d'autres termes

$$\begin{aligned} \hat{P}\,|I\rangle &= \hat{P}\left\{\frac{|1\rangle + |2\rangle}{\sqrt{2}}\right\} = \frac{|2\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}} = |I\rangle, \\ \hat{P}\,|II\rangle &= \hat{P}\left\{\frac{|1\rangle - |2\rangle}{\sqrt{2}}\right\} = \frac{|2\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} = -\,|II\rangle. \end{aligned} \tag{17.12}$$

Si on écrit $\hat{P}|\psi_0\rangle = e^{i\delta}|\psi_0\rangle$, on doit avoir $e^{i\delta} = 1$ pour l'état $|I\rangle$ et $e^{i\delta} = -1$ pour l'état $|II\rangle$.

Prenons un autre exemple. Soit un photon de polarisation PCD se propageant suivant la direction z. Si l'on fait l'opération d'une rotation autour de l'axe z, nous savons que l'amplitude se trouve simplement multipliée par $e^{i\phi}$ où ϕ est l'angle de rotation. Donc dans le cas présent, pour une opération de rotation, δ est exactement l'angle de rotation.

Bien évidemment, *s'il arrive* qu'il soit vrai qu'à un moment donné, disons $t = 0$, un opérateur $\hat{Q}$ change seulement la phase d'un état, *ceci reste vrai à n'importe quel autre moment*. Autrement dit, si l'état $|\psi_1\rangle$ se transforme en l'état $|\psi_2\rangle$ après un temps t

$$\hat{U}(t, 0)\,|\psi_1\rangle = |\psi_2\rangle \tag{17.13}$$

et si la symétrie de la situation est telle que

$$\hat{Q}\,|\psi_1\rangle = e^{i\delta}\,|\psi_1\rangle, \tag{17.14}$$

alors l'équation ci-dessous aussi est vraie

$$\hat{Q}\,|\psi_2\rangle = e^{i\delta}\,|\psi_2\rangle. \tag{17.15}$$

Ceci se comprend aisément puisque

$$\hat{Q}\,|\psi_2\rangle = \hat{Q}\hat{U}\,|\psi_1\rangle = \hat{U}\hat{Q}\,|\psi_1\rangle,$$

et si $\hat{Q}|\psi_1\rangle = e^{i\delta}|\psi_1\rangle$, alors

$$\hat{Q}\,|\psi_2\rangle = \hat{U}e^{i\delta}\,|\psi_1\rangle = e^{i\delta}\hat{U}\,|\psi_1\rangle = e^{i\delta}\,|\psi_2\rangle.$$

[La suite des égalités est déduite de (17.13) et (17.10) qui concernent un système symétrique, de (17.14) et du fait qu'un nombre comme $e^{i\delta}$ commute avec un opérateur.]

Ainsi, sous certaines symétries, quelque chose qui est vrai à l'instant initial reste toujours vrai. Mais n'est-ce pas là précisément *une loi de conservation*. Eh oui! Car cela veut dire que si, en faisant un petit calcul, vous découvrez qu'une opération qui est une *opération de symétrie pour le système* n'a d'autre effet que de multiplier l'état initial par un certain facteur de phase, alors vous savez que la même propriété sera vraie pour l'état final – la même opération multipliera l'état final par le même facteur de phase. Cette proposition est toujours vraie, même lorsque l'on ne sait rien quant au mécanisme interne de l'univers responsable de l'évolution du système de son état initial à son état final. Même si nous ne nous soucions pas des rouages de la mécanique qui fait passer le système d'un état à un autre, nous pouvons affirmer que, si une certaine chose est initialement dans un état ayant une certaine symétrie et si le hamiltonien concernant cette chose est lui-même symétrique sous la même opération de symétrie, alors cet état gardera continuellement cette symétrie. C'est le fondement de toutes les lois de symétrie de mécanique quantique.

Prenons un cas particulier. Revenons à l'opérateur $\hat{P}$ dont nous aimerions modifier un peu la définition. Nous voulons un $\hat{P}$, qui ne soit plus une réflexion dans un miroir, ce qui nous oblige à définir le plan dans lequel on place ce miroir. Il existe un type de réflexion, qui ne nécessite pas la spécification d'un plan. Redéfinissons donc l'opération $\hat{P}$ de la manière suivante: vous faites d'abord une réflexion par un miroir placé dans le plan z; ainsi z devient $-z$, et x et y sont inchangés; vous faites ensuite subir au système une rotation de 180° autour de l'axe z, ce qui amène x en $-x$ et y en $-y$. L'ensemble s'appelle une *inversion*. Chaque point est projeté *à travers l'origine* en la position diamétralement opposée. Chaque objet a toutes ses coordonnées inversées. Nous garderons le symbole $\hat{P}$ pour cette opération que nous représentons dans la Fig. 17-4. C'est un peu plus pratique qu'une simple réflexion car vous n'êtes pas tenus

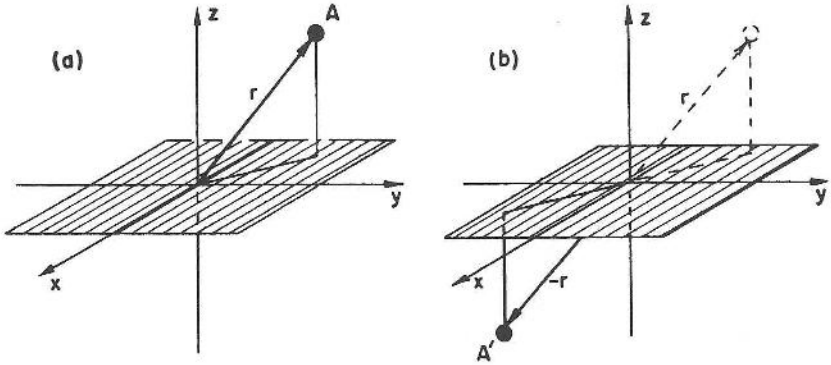


Fig. 17-4. L'opération d'inversion P. Ce qui se trouve en A (x, y, z), est transporté au point A' $(-x, -y, -z)$.

de spécifier quel plan de coordonnées vous utilisez pour la réflexion, il vous suffit de dire quel point est au centre de la symétrie.

Soit un état $|\psi_0\rangle$ dont nous supposons que, sous l'opération d'inversion, il se transforme en $e^{i\delta}|\psi_0\rangle$ – autrement dit

$$|\psi_0'\rangle = \hat{P}\,|\psi_0 = e^{i\delta}\,|\psi_0\rangle. \tag{17.16}$$

Imposons ensuite une seconde inversion au système. Après *deux* inversions nous voilà exactement revenu au point de départ – rien n'est changé. Nous devons donc avoir

$$\hat{P}\,|\psi_0'\rangle = \hat{P}\cdot\hat{P}\,|\psi_0\rangle = |\psi_0\rangle.$$

Mais

$$\hat{P}\cdot\hat{P}\,|\psi_0\rangle = \hat{P}e^{i\delta}\,|\psi_0\rangle = e^{i\delta}\,\hat{P}\,|\psi_0\rangle = (e^{i\delta})^2\,|\psi_0\rangle.$$

Il en résulte que

$$(e^{i\delta})^2 = 1.$$

Si *l'opération d'inversion est une opération de symétrie* pour le système, alors, en ce qui concerne δ, deux cas seulement sont possibles:

$$e^{i\delta} = \pm 1,$$

Ce qui signifie

$$\hat{P}\,|\psi_0\rangle = |\psi_0\rangle \quad \text{ou bien } \hat{P}\,|\psi_0\rangle = -\,|\psi_0\rangle. \tag{17.17}$$

Du point de vue classique, si un état est symétrique par rapport à une inversion, l'opération redonne le même état. Par contre, en mécanique quantique, il existe deux possibilités: ou bien on obtient le même état, ou bien le même état avec un signe *moins*. Lorsqu'on obtient le même état – $\hat{P}|\psi_0\rangle = |\psi_0\rangle$ – on dit que l'état $|\psi_0\rangle$ est de *parité paire*. Lorsque le signe est inversé – $\hat{P}|\psi_0\rangle = -|\psi_0\rangle$ – on dit que l'état est de *parité impaire*. (L'opérateur d'inversion est connu aussi sous le nom d'opérateur de parité.) L'état $|I\rangle$ de l'ion H_2^+ est de parité paire et l'état $|II\rangle$ de parité impaire – voyez l'Eq. (17.12). Il existe bien sûr des états qui ne sont pas symétriques sous l'opération $\hat{P}$; ce sont des états sans parité définie. Par exemple, pour le système H_2^+, l'état $|I\rangle$ a la parité paire, l'état $|II\rangle$ la parité impaire et l'état $|I\rangle$ n'a pas de parité définie.

Quand nous disons qu'une opération telle que l'inversion est effectuée «*sur un système physique*», nous pouvons avoir à l'esprit deux choses un peu différentes. Nous pouvons imaginer que nous *transportons physiquement* tout ce qui est en **r** vers le point opposé $-\mathbf{r}$, ou bien considérer que *nous observons* le même système à partir d'un nouveau référentiel $x'y'z'$ relié à l'ancien par $x' = -x$, $y' = -y$ et $z' = -z$. De même, quand nous parlons de rotation, nous pouvons imaginer que nous faisons tourner le système physique globalement ou bien que nous faisons tourner le référentiel par rapport auquel le système est mesuré, sans toucher au «système» lui-même. Généralement les deux points de vue sont essentiellement équivalents. Ils le sont pour une rotation *à cela près* qu'il faut faire correspondre à la rotation du *système* d'un angle θ, la rotation du référentiel de l'angle *moins* θ. Dans ce cours, nous avons d'habitude considéré ce qui se passe quand nous projetons sur un nouveau référentiel. Le résultat est le même que si,

laissant les axes fixes, vous faisiez subir au système une rotation de même ampleur mais *de sens inverse*. Quand vous faites cela, les signes des angles sont inversés*.

De nombreuses *lois* de physique sont inchangées – mais pas toutes – sous une réflexion ou une inversion des coordonnées. Elles sont *symétriques* par rapport à une inversion. Les lois de l'électromagnétisme, par exemple, ne changent pas si on change x en $-x$, y en $-y$ et z en $-z$ dans *toutes* les équations. Il en est de même pour les lois de la gravité et pour les interactions fortes de la physique nucléaire. Seules les interactions faibles – responsables de la désintégration β – n'ont pas cette symétrie. (Nous avons discuté de cela en détail au chapitre 52 du Vol. I.) Pour l'instant, nous laisserons de côté toutes considérations sur la désintégration β. Donc dans tout système physique où l'on ne s'attend pas à ce que les désintégrations β produisent des effets appréciables – comme, par exemple, l'émission de lumière par un atome – le hamiltonien $\hat{H}$ et l'opérateur $\hat{P}$ doivent commuter. Dans ces conditions nous avons la proposition suivante: si un système physique est initialement de parité paire et si vous observez la situation physique un peu plus tard, vous obtiendrez à nouveau la parité paire. Par exemple, supposez qu'un atome, sur le point d'émettre un photon, soit dans un état dont on sait que la parité est paire. Après l'émission, vous regardez l'ensemble – photon inclus –; vous aurez encore la parité paire, (même chose si vous partez de la parité impaire). Ce principe est appelé *conservation de la parité*. Vous voyez pourquoi les locutions « conservation de la parité » et « symétrie de réflexion » sont étroitement entremêlées en mécanique quantique. Alors qu'il y a peu d'années encore, on pensait que la nature conservait toujours la parité, on sait maintenant que *ce n'est pas vrai*. On a découvert que c'était faux, quand on s'est aperçu que la désintégration β n'a pas cette symétrie d'inversion observée dans les autres lois de la physique.

Il nous est possible maintenant d'établir un théorème intéressant (qui est vrai pour autant que l'on néglige les interactions faibles): tout état non dégénéré, d'énergie définie, doit avoir une parité définie. Il doit être, soit de parité paire, soit de parité impaire. (Rappelez-vous que nous avons parfois rencontré des systèmes pour lesquels plusieurs états ont la même énergie – on dit de tels systèmes qu'ils sont dégénérés. Notre théorème ne s'appliquera pas à ces états.)

Pour un état $|\psi_0\rangle$, d'énergie définie, nous savons que

$$\hat{H}\,|\psi_0\rangle = E\,|\psi_0\rangle, \tag{17.18}$$

où E est tout simplement un nombre – l'énergie de l'état. Si nous avons un quelconque opérateur $\hat{Q}$, qui soit un opérateur de symétrie pour le système, nous pouvons alors prouver que

$$\hat{Q}\,|\psi_0\rangle = e^{i\delta}\,|\psi_0\rangle \tag{17.19}$$

pour autant que $|\psi_0\rangle$ soit un état unique d'énergie définie. Considérez le nouvel état $|\psi_0'\rangle$ que vous obtenez par l'action de $\hat{Q}$. Si la physique est symétrique, alors $|\psi_0'\rangle$ doit avoir la même énergie que $|\psi_0\rangle$. Or, nous avons choisi une situation pour laquelle il *n'existe qu'un seul état* de cette énergie, c'est-à-dire $|\psi_0\rangle$; $|\psi_0'\rangle$ doit donc être ce même état – il ne peut en différer que par un terme de phase. Voilà pour la démonstration physique.

* Vous pourrez trouver dans d'autres livres des formules qui diffèrent par les signes; il s'agira probablement d'une définition différente des angles.

Nous pouvons aboutir au même résultat à partir de nos formules mathématiques. L'Eq. (17.10) ou l'Eq. (17.11) constituent notre définition de la symétrie (définition valable pour n'importe quel état ψ),

$$\hat{H}\hat{Q}\,|\,\psi\rangle = \hat{Q}\hat{H}\,|\,\psi\rangle. \tag{17.20}$$

Or les états que nous considérons sont des états d'énergie définie; ils satisfont donc à $\hat{H}\,|\,\psi_0\rangle = E\,|\,\psi_0\rangle$. Puisque E n'est qu'un nombre, nous pouvons le faire passer à gauche de $\hat{Q}$, si nous voulons, nous obtenons

$$\hat{Q}\hat{H}\,|\,\psi_0\rangle = \hat{Q}E\,|\,\psi_0\rangle = E\hat{Q}\,|\,\psi_0\rangle.$$

D'où

$$\hat{H}\{\hat{Q}\,|\,\psi_0\rangle\} = E\{\hat{Q}\,|\,\psi_0\rangle\}. \tag{17.21}$$

Donc $|\,\psi'_0\rangle = Q\,|\,\psi_0\rangle$ est donc lui aussi un état d'énergie définie de $\hat{H}$ – avec le même E. Mais, d'après nos hypothèses, il n'y a qu'un seul état d'énergie E; il faut donc que $|\,\psi'_0\rangle = e^{i\delta}|\psi_0\rangle$.

Ce que nous venons d'établir est vrai pour n'importe quel opérateur $\hat{Q}$ qui est opérateur de symétrie pour le système physique. Dans une situation où nous pouvons ne considérer que les forces électrodynamiques ou les interactions fortes – pas les désintégrations β –, la symétrie d'inversion est alors une bonne approximation et nous pouvons écrire $\hat{P}\,|\,\psi\rangle = e^{i\delta}|\,\psi\rangle$. D'autre part, nous avons vu que $e^{i\delta}$ doit être soit $+1$ soit -1; donc, tout état d'énergie définie (et non dégénéré) possède ou bien la parité paire ou bien la parité impaire.

17-3 Les lois de conservation

Nous passons maintenant à un autre exemple intéressant d'opération: la rotation. Considérons le cas d'un opérateur qui impose à un système atomique une rotation d'un angle ϕ autour de l'axe z. Nous désignerons cet opérateur par $\hat{R}_z(\phi)$.* Nous supposerons que, le long des axes x et y, aucune influence extérieure ne s'exerce sur le système physique considéré. S'il y a un champ électrique ou magnétique, nous le supposerons parallèle à l'axe z**. Ainsi, si nous avons un atome dans l'espace vide et si nous le faisons tourner d'un angle ϕ autour de l'axe z, nous obtenons le même système physique.

Or il existe *certains états particuliers* tels que l'opération considérée produise un nouvel état identique à l'état original multiplié par un certain facteur de phase. Faisons une rapide digression pour vous montrer que, dans ce cas, la variation de phase doit toujours être proportionnelle à l'angle ϕ. Supposez que vous fassiez deux fois la rotation d'angle ϕ, ce qui revient au même que de faire une seule rotation d'angle 2ϕ. Si la rotation par ϕ a pour effet de multiplier l'état $|\,\psi_0\rangle$ par une phase $e^{i\delta}$, de sorte que

$$\hat{R}_z(\phi)\,|\,\psi_0\rangle = e^{i\delta}\,|\,\psi_0\rangle,$$

* Très précisément, nous définirons $\hat{R}_z(\phi)$ comme la rotation du système physique de l'angle $-\phi$ autour de z, ce qui revient au même que la rotation du référentiel de l'angle $+\phi$.

** On peut toujours choisir z le long de la direction du champ, si du moins il n'y a qu'un champ à la fois et si sa direction ne varie pas.

alors deux rotations successives doivent multiplier l'état par $(e^{i\delta})^2 = e^{i2\delta}$ car

$$\hat{R}_z(\phi)\hat{R}_z(\phi)\,|\,\psi_0\rangle = \hat{R}_z(\phi)e^{i\delta}\,|\,\psi_0\rangle = e^{i\delta}\hat{R}_z(\phi)\,|\,\psi_0\rangle = e^{i\delta}e^{i\delta}\,|\,\psi_0\rangle.$$

La variation de phase doit donc être proportionnelle à ϕ*. Nous allons donc considérer les états particuliers pour lesquels

$$\hat{R}_z(\phi)\,|\,\psi_0\rangle = e^{im\phi}\,|\,\psi_0\rangle, \tag{17.22}$$

où m est un nombre réel.

Nous connaissons aussi le fait remarquable suivant: *si* le système est symétrique pour une rotation autour de z *et si* l'état initial répond à la propriété (17.22), alors il continuera de vérifier cette propriété par la suite. Ce nombre m a donc une très grande importance. Si nous connaissons sa valeur au début du jeu, nous connaissons sa valeur à la fin du jeu. C'est un nombre qui est *conservé* – m est *une constante du mouvement*. Si nous avons pris soin d'isoler ce facteur m, c'est qu'il n'a rien à faire avec quelque valeur particulière de ϕ; c'est aussi parce qu'il correspond à quelque chose en mécanique classique. En mécanique *quantique*, nous *décidons* que $m\hbar$ – pour des états tels que $|\,\psi_0\rangle$ – définit *le moment cinétique par rapport à l'axe z*. Si nous faisons cela, nous trouvons que cette même quantité, dans le cas limite des systèmes de grandes dimensions, est égale à la composante z du moment cinétique de la mécanique classique. Donc, si une rotation autour de z n'introduit qu'un facteur de phase $e^{im\phi}$, c'est que l'on a affaire à un état de moment cinétique défini par rapport à cet axe – le moment cinétique est alors conservé. C'est $m\hbar$ maintenant et pour toujours. Bien entendu, vous pouvez prendre n'importe quel axe pour la rotation et établir éventuellement la conservation du moment cinétique par rapport à cet axe. Comme vous venez de le voir, la conservation du moment cinétique est reliée au fait que le système redonne le même état après rotation, au seul facteur de phase près.

Nous voudrions vous montrer à quel point cette idée est générale. Nous allons l'appliquer à deux autres lois de conservation, qui, sur le plan des idées physiques, sont en exacte correspondance avec la conservation du moment angulaire. En physique classique, on a également la conservation de l'impulsion et la conservation de l'énergie et il est intéressant de voir que l'une et l'autre sont reliées de même façon à une certaine symétrie physique. Supposez que nous ayons un système physique – un atome, quelque noyau complexe, ou une molécule, ou quelque chose d'autre – et qu'on puisse prendre l'ensemble du système et le déplacer sans que cela ait aucune importance. On a alors un hamiltonien qui a la propriété de ne dépendre, en un certain sens, que des seules *coordonnées internes* et de ne pas dépendre de la *position absolue* dans l'espace. Dans ces circonstances, il y a une opération de symétrie particulière que l'on peut réaliser: c'est la translation dans l'espace. Définissons $\hat{D}_x(a)$ comme l'opération d'un déplacement sur la distance a le long de l'axe x. Nous pouvons faire cette opération sur n'importe quel état et obtenir un autre état. Mais à nouveau, il peut exister certains états très particuliers tels que, si

* Pour faire une démonstration plus raffinée, il faudrait reprendre ce raisonnement en utilisant des petites rotations ϵ. Étant donné que tout angle ϕ est la somme d'un certain nombre n de ces rotations $\phi = n\epsilon$, on a $\hat{R}_z(\phi) = [\hat{R}_z(\epsilon)]^n$; la variation totale de la phase est donc n fois la variation pour le petit angle ϵ, elle est donc proportionnelle à ϕ.

vous les déplacez le long de l'axe x, vous obtenez le même état à un facteur de phase près. Si c'est le cas, nous pouvons également prouver, exactement comme précédemment, que la phase doit être proportionnelle à a. Ainsi, pour ces états particuliers $|\psi_0\rangle$, nous pouvons écrire

$$\hat{D}_x(a)\,|\psi_0\rangle = e^{ika}\,|\psi_0\rangle. \tag{17.23}$$

Le coefficient k multiplié par $\hbar$ est appelé *composante selon x de l'impulsion*. On lui donne ce nom parce qu'il est numériquement égal à l'impulsion classique p_x, quand on a affaire à un système de grandes dimensions. L'énoncé général est le suivant: Si le hamiltonien est inchangé lorsque le système est déplacé, et si l'état a au départ une impulsion définie dans la direction x, alors cette impulsion dans la direction x restera la même au cours du temps. L'impulsion totale du système avant et après une collision – ou après une explosion, ou tout ce que vous voulez – restera la même.

Il existe une autre opération tout à fait analogue au déplacement dans l'espace, c'est le déplacement dans le temps. Soit un système physique ne subissant *aucun effet extérieur* qui dépend du temps; à un instant donné, nous agissons sur le système, le mettant ainsi dans un certain état, puis nous le laissons évoluer. Supposez que (dans une autre expérience) nous fassions la même chose deux secondes plus tard – disons après un temps τ; si les conditions extérieures ne dépendent pas du temps absolu, l'évolution sera la même que dans le premier et l'état final sera le même que l'autre état final, sauf qu'il ne sera atteint que deux secondes plus tard. Dans ces conditions, nous pouvons, ici aussi, trouver des états dont l'évolution en fonction du temps est telle que l'état ultérieur est le même que l'état antérieur multiplié par un facteur de phase. Il est clair que cette fois encore, la variation de phase de ces états particuliers doit être proportionnel au retard τ. Nous pouvons écrire

$$\hat{D}_t(\tau)\,|\psi_0\rangle = e^{-i\omega\tau}\,|\psi_0\rangle. \tag{17.24}$$

Par convention, on utilise le signe négatif dans la définition de ω; avec cette convention, $\omega\hbar$ est *l'énergie* du système, laquelle *est conservée*. Un système est donc d'énergie définie si, déplacé de τ dans le temps, il se reproduit lui-même, multiplié par $e^{-i\omega\tau}$. (C'est bien ce que nous avons dit précédemment, en définissant un état quantique d'énergie définie; donc nous ne sommes pas en contradiction avec nous-mêmes.) Ceci signifie que si un système est d'énergie définie et si le hamiltonien ne dépend pas du temps, alors, quel que soit le processus en cours, l'énergie du système restera égale à elle-même en tout instant ultérieur.

Vous voyez donc la relation qui existe entre les lois de conservation et la symétrie du monde. La symétrie par rapport au déplacement dans le temps implique la conservation de l'énergie; la symétrie par rapport à la position suivante x, y ou z, implique la conservation de la composante x, y ou z de l'impulsion; la symétrie par rapport aux rotations autour des axes x, y ou z implique la conservation des composantes x, y ou z du moment angulaire; la symétrie par rapport à la réflexion implique la conservation de la parité; la symétrie par rapport à l'échange de deux électrons implique la conservation de quelque chose pour laquelle nous n'avons pas de nom; et ainsi de suite. Quelques-uns de ces principes ont des analogues classiques et d'autres pas. Il y a plus

de lois de conservation en mécanique quantique qu'il y en a d'utiles en mécanique classique, ou, en tout cas, plus qu'il y en a d'utilisées habituellement.

Afin que vous soyez capables de lire d'autres livres de mécanique quantique, nous devons faire ici une rapide digression sur les notations que les gens utilisent. L'opération de déplacement par rapport au temps est bien sûr l'opération $\hat{U}$ dont nous avons déjà parlé:

$$\hat{D}_t(\tau) = \hat{U}(t + \tau, t). \tag{17.25}$$

La plupart des gens aiment à parler de toutes choses en termes de déplacements *infinitésimaux* dans le temps ou dans l'espace, ou aussi de rotations d'angles infinitésimaux. Étant donné que tout déplacement ou tout angle fini peut être obtenu par accumulations successives de déplacements ou d'angles infinitésimaux, il est souvent plus facile d'analyser d'abord le cas infinitésimal. L'opérateur d'un déplacement infinitésimal dans le temps Δt est – nous l'avons d'ailleurs défini au chapitre 8 –

$$\hat{D}_t(\Delta t) = 1 - \frac{i}{\hbar}\,\Delta t\hat{H}. \tag{17.26}$$

$\hat{H}$ est alors l'analogue de la quantité classique qu'on nomme énergie, car dans le cas où $\hat{H}\,|\,\psi\rangle$ est le produit de ψ par une constante, à savoir $\hat{H}\,|\,\psi\rangle = E\,|\,\psi\rangle$, alors cette constante est l'énergie du système.

Il en va de même pour les autres opérations. Si nous faisons un petit déplacement selon x, disons de la quantité Δx, un état $|\,\psi\rangle$ sera *généralement* transformé en un autre état $|\,\psi'\rangle$. Nous pouvons écrire

$$|\,\psi'\rangle = \hat{D}_x(\Delta x)\,|\,\psi\rangle = \left(1 + \frac{i}{\hbar}\,\hat{p}_x\,\Delta x\right)|\,\psi\rangle, \tag{17.27}$$

En effet lorsque Δx devient nul, le $|\,\psi'\rangle$ se ramène à $|\,\psi\rangle$ et $\hat{D}_x(0) = 1$; pour Δx petit, la variation de $\hat{D}_x(\Delta x)$ à partir de 1 doit être proportionnelle à Δx. Défini de cette façon, l'opérateur $\hat{P}_x$ est appelé opérateur d'impulsion – pour la composante x bien sûr.

Pour des raisons identiques, les gens écrivent les petites rotations sous la forme

$$\hat{R}_z(\Delta\phi)\,|\,\psi\rangle = \left(1 + \frac{i}{\hbar}\,\hat{J}_z\,\Delta\phi\right)|\,\psi\rangle \tag{17.28}$$

ils désignent par $\hat{J}_z$ l'opérateur de la composante z du moment cinétique. S'il s'agit de ces états particuliers pour lesquels $\hat{R}_z(\phi)\,|\,\psi_0\rangle = e^{im\phi}\,|\,\psi_0\rangle$, et si nous considérons un angle petit quelconque – disons $\Delta\phi$ – nous pouvons développer en série la partie de droite, au premier ordre en ϕ; ainsi

$$\hat{R}_z(\Delta\phi) = e^{im\Delta\phi}\,|\,\psi_0\rangle = (1 + im\Delta\phi)\,|\,\psi_0\rangle.$$

Rapprochant ceci de la définition de $\hat{J}_z$ dans l'Eq. (17.28), nous obtenons

$$\hat{J}_z\,|\,\psi_0\rangle = m\hbar\,|\,\psi_0\rangle. \tag{17.29}$$

Autrement dit, si vous appliquez l'opérateur $\hat{J}_z$ sur un état de *moment cinétique défini* par rapport à l'axe z, vous obtenez le même état multiplié par $m\hbar$ et ce $m\hbar$ est la grandeur de la composante z du moment cinétique. En parfaite analogie, l'opération de $\hat{H}$ sur un état d'énergie définie donnait $E|\psi\rangle$.

Nous voudrions maintenant appliquer à quelques cas les idées sur la conservation du moment cinétique – pour vous montrer comment elles fonctionnent. En fait ces idées sont vraiment très simples. Vous saviez déjà que le moment cinétique est conservé. De ce chapitre vous ne devez vraiment retenir que cette seule chose: si un état $|\psi_0\rangle$ a la propriété de se transformer en $e^{im\phi}|\psi_0\rangle$ par rotation d'angle ϕ autour de l'axe z, la composante z de son moment cinétique est égale à $m\hbar$. C'est tout ce dont nous aurons besoin pour faire de nombreuses choses intéressantes.

17-4 La lumière polarisée

Nous allons tout d'abord nous assurer d'un point. Au paragraphe 11-4, nous avons montré qu'une lumière polarisée circulairement à droite est multipliée par $e^{i\phi}$, lorsqu'on l'observe dans un référentiel ayant subi une rotation d'angle ϕ autour de z*. Est-ce à dire que les photons polarisés circulairement à droite portent un moment cinétique *d'une* unité** le long de l'axe z? *C'est cela même.* Cela signifie aussi qu'un faisceau de lumière contenant un grand nombre de photons tous polarisés circulairement et dans le même sens – c'est le cas d'un faisceau classique polarisé – sera porteur de moment cinétique. Si l'énergie totale transportée par le faisceau au cours d'un intervalle de temps donné est W, il y a alors $N = W/\hbar\omega$ photons. Chacun d'eux porte le moment angulaire $\hbar$, il y a donc un moment cinétique total

$$J_z = N\hbar = \frac{W}{\omega}. \tag{17.30}$$

Pouvons-nous démontrer d'une manière classique qu'une lumière polarisée circulairement à droite transporte une énergie et un moment cinétique proportionnel à W/ω? Si tout est correct, ce doit être une proposition classique. Nous avons là un cas où il est possible de passer du quantique au classique. Nous devons donc pouvoir vérifier que la physique classique est en accord. Cela nous dira si nous étions fondés à appeler la quantité m moment cinétique. Rappelez-vous ce qu'est classiquement une lumière polarisée circulairement à droite. Elle est représentée par un champ électrique dont les composantes x et y oscillent avec la même fréquence mais avec des phases décalées de 90°, de sorte que le vecteur électrique résultant $\mathbf{\mathcal{E}}$ décrit un cercle – voir la Fig. 17-5 (a). Imaginez que cette lumière éclaire une paroi qui l'absorbe – au moins en partie – et considérez, d'un point de vue classique, un atome de cette paroi. Nous avons souvent représenté le mouvement de l'électron dans l'atome par un oscillateur harmonique, qui peut être excité par un champ électrique

---

* Pardon! Cet angle diffère par le signe moins de celui que nous avons utilisé au paragraphe 11-4.

** Il est en général très pratique de mesurer le moment cinétique des systèmes atomiques en unités de $\hbar$. Vous pouvez alors dire qu'une particule de spin un demi a pour moment cinétique $\pm 1/2$ par rapport à n'importe quel axe; et, de façon générale, que la composante z du moment angulaire est m. Vous n'avez pas besoin de répéter $\hbar$ à chaque fois.

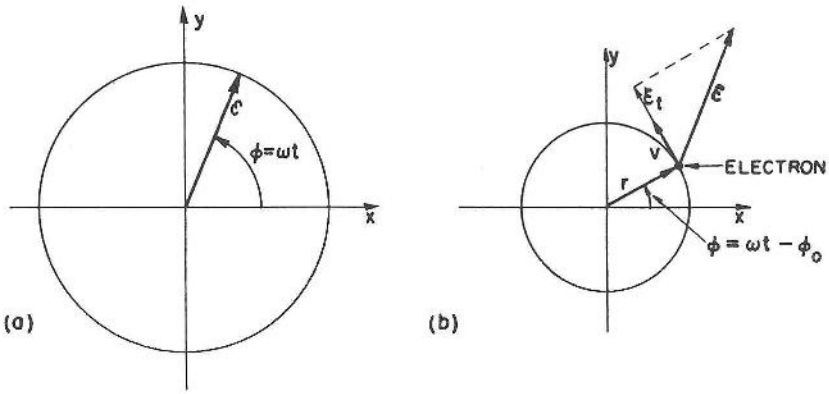


Fig. 17-5. (a) Le champ électrique $\mathcal{E}$ dans une onde de lumière polarisée circulairement. (b) Le mouvement d'un électron sous l'action de la lumière polarisée circulairement.

extérieur. Nous supposerons que l'atome est isotrope et qu'il a donc les mêmes possibilités d'oscillation suivant les directions x et y. Dans la lumière polarisée circulairement, le déplacement suivant x et le déplacement suivant y sont identiques, mais l'un est de 90° en retard par rapport à l'autre. Le résultat global est que l'électron parcourt un cercle, comme indiqué dans la Fig. 17-5 (b). Par rapport à sa position d'équilibre, l'électron a subi un certain déplacement $\mathbf{r}$ et il tourne avec un certain décalage de phase par rapport au vecteur $\mathcal{E}$. Les positions respectives de $\mathcal{E}$ et $\mathbf{r}$ seront par exemple comme sur le schéma de la Fig. 17-5 (b). Au cours du temps, le champ électrique tourne et de même le vecteur déplacement, l'un et l'autre avec la même fréquence; leur orientation relative reste donc la même. Regardons maintenant quel est le travail effectué sur l'électron. Le taux d'apport d'énergie à l'électron est le produit de sa vitesse v, par la composante de $q\mathcal{E}$ parallèle à la vitesse:

$$\frac{dW}{dt} = q\mathcal{E}_t v. \tag{17.31}$$

Mais regardez, il y a du moment cinétique apporté à cet électron puisqu'il y a toujours un couple par rapport à l'origine. Ce couple est $q\mathcal{E}_t r$, lequel doit être égal au taux de variation du moment cinétique dJ_z/dt:

$$\frac{dJ_z}{dt} = q\mathcal{E}_t r. \tag{17.32}$$

Nous souvenant que $v = \omega r$, nous obtenons

$$\frac{dJ_z}{dW} = \frac{1}{\omega}.$$

Donc, si nous faisons l'intégration de tout le moment cinétique absorbé, ce que nous obtenons est proportionnel à l'énergie totale – la constante de proportionnalité étant $1/\omega$, ce qui est en accord avec l'Eq. (17.30). La lumière transporte bien du moment cinétique-unité

(que multiplie $\hbar$) le long de l'axe z si elle est polarisée circulairement à droite et -1 unité si elle est polarisée circulairement à gauche.

Posons maintenant la question suivante: si la lumière est polarisée linéairement dans la direction x, quel est son moment cinétique? La lumière polarisée linéairement suivant la direction x peut être représentée par la superposition de lumière polarisée circulairement à droite et à gauche. Il y a donc une certaine amplitude pour que le moment angulaire soit $+\hbar$ et une autre amplitude pour qu'il soit $-\hbar$, de sorte qu'il n'y a pas de moment cinétique défini. Cette lumière a une amplitude pour se manifester avec $+\hbar$ et une amplitude égale pour se manifester avec $-\hbar$. L'interférence entre ces deux amplitudes produit une polarisation linéaire, mais la lumière a les mêmes probabilités de se manifester avec plus ou moins une unité de moment cinétique. Des mesures macroscopiques, faites sur un faisceau de lumière polarisée linéairement, montreraient qu'il ne transporte aucun moment cinétique, car il y a un grand nombre de photons qui se répartissent à peu près également entre les polarisations circulaires de droite et de gauche, transportant ainsi des quantités de moments cinétiques égales et opposées – le moment cinétique moyen est donc très voisin de zéro. En théorie classique on n'obtient pas de moment cinétique sauf s'il y a un peu de polarisation circulaire.

Nous avons dit que toute particule de spin un peut avoir trois valeurs pour J_z, à savoir $+1, 0$ et -1 (ce sont les trois états dont il a été question pour l'expérience de Stern et Gerlach). Mais la lumière est un peu tordue; elle n'a que deux états. Elle n'a pas le cas zéro. Ce manque étrange est relié au fait que la lumière ne peut pas rester sur place. Pour une particule de spin j sans mouvement, il doit y avoir $2j+1$ états possibles avec des valeurs de j_z, qui vont de $-j$ à $+j$ par pas de 1. Mais il se trouve que pour un objet de spin j et de masse zéro, seuls existent les états de composantes $+j$ et $-j$ le long de la direction de mouvement. Ainsi, la lumière n'a pas trois états, mais deux seulement – et pourtant un photon est un objet de spin un. Comment cela peut-il être compatible avec notre démonstration antérieure – établie à partir des propriétés des rotations dans l'espace – selon laquelle trois états sont nécessaires pour les particules de spin un? Pour une particule au repos, on peut faire des rotations autour de n'importe quel axe sans changer l'état d'impulsion. Les particules de masse nulle (telles que le photon et le neutrino) ne peuvent pas être au repos; seules les rotations autour de l'axe de la direction du mouvement ne changent pas l'état d'impulsion. Des raisonnements portant sur des rotations autour d'un seul axe, ne peuvent suffir à établir que trois états sont nécessaires, si l'un d'eux varie comme $e^{i\phi}$ sous une rotation d'angle ϕ.*

Une autre remarque particulière. Une particule de masse nulle n'a en général besoin que d'*un seul* des deux états de spin $(+j, -j)$ par rapport à la ligne de vol. Les neutrinos – qui sont des particules de spin un demi – ne possèdent que les états dont la composante du moment cinétique est *opposée* à la direction du mouvement (et *le long* du mouvement $[+\hbar/2]$ pour les anti-neutrinos). Quand un système possède la symétrie d'inversion (de sorte que la parité est conservée, c'est le cas de la lumière) les deux composantes $(+j$ et $-j)$ sont nécessaires.

* Nous avons essayé de démontrer au moins qu'une particule de masse nulle doit avoir pour composante de moment cinétique le long de la direction de son mouvement, un multiple de $\hbar/2$ – et non pas quelque chose du type $\hbar/3$. Même en faisant appel à toutes sortes de propriétés de la transformation de Lorentz, et je ne sais quoi encore, nous avons échoué. Ce n'est peut-être pas vrai. Il nous faudra en parler au Prof. Wigner qui connaît tout sur ce sujet-là.

17-5 La désintégration du Λ^0

Nous voulons maintenant donner un exemple d'utilisation du théorème de conservation du moment cinétique dans un problème spécifiquement quantique. Il s'agira de la désintégration de la particule lambda (Λ^0), qui se rompt en un proton et un π méson – par interaction « faible »:

$$\Lambda^0 \rightarrow p + \pi^-.$$

Le pion a le spin zéro, le proton et le Λ^0 ont le spin un demi; nous supposons cela connu. Nous aimerions résoudre le problème suivant: supposez qu'un Λ^0 puisse être produit d'une manière qui le rende complètement polarisé – par là nous voulons dire que son spin est « en haut » par rapport à un certain axe z correctement choisi (nous aurions aussi bien pu dire en bas) – voyez la Fig. 17-6 (a). La question est alors: quelle probabilité a le Λ^0 de se désintégrer avec le proton émis à l'angle θ par rapport à l'axe z – comme sur la Fig. 17-6 (b)? En d'autres termes, quelle est la distribution angulaire des désintégrations? Nous regarderons la désintégration dans le système de coordonnées dans lequel le Λ^0 est au repos – nous mesurerons les angles dans ce référentiel du repos; il est toujours possible de les transformer ensuite dans un autre référentiel si nous le voulons.

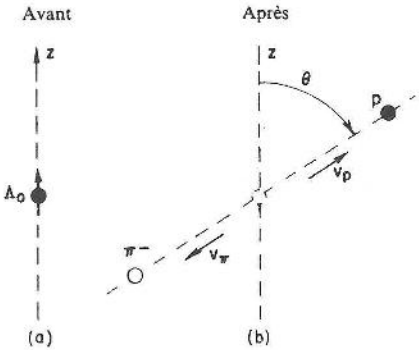


Fig. 17-6. Un Λ^0 avec spin « en haut » se désintègre en un proton et un pion (dans le système du CM). Quelle est la probabilité pour que le proton s'en aille dans la direction θ?

Nous considérons d'abord la circonstance particulière où le proton est émis dans un petit angle solide $\Delta\Omega$ autour de l'axe z (Fig. 17-7). Avant la désintégration nous avons un Λ^0 avec son spin « en haut » comme en partie (a) de la figure. Après un court instant, et pour des raisons inconnues à ce jour – on sait uniquement qu'il s'agit d'interaction faible – le Λ^0 explose en un proton et un pion. Supposez que le proton parte vers le haut dans la direction de l'axe $+z$. Pour conserver l'impulsion totale, le pion doit aller vers le bas. Le proton étant une particule de spin un demi, son spin doit être ou bien « en haut » ou bien « en bas » – ce sont les deux possibilités montrées en parties (b) et (c) de la figure. Mais la conservation du moment cinétique exige que le proton ait son spin « en haut ». On s'en convaincra aisément par le raisonnement suivant. Une particule se déplaçant le long de l'axe z, ne peut donner de contribution au moment cinétique le long de cet axe, du fait de son mouvement; donc seuls les spins peuvent contribuer à J_z. Le moment cinétique de spin par rapport à l'axe z est $+\hbar/2$ avant la désintégration, il doit

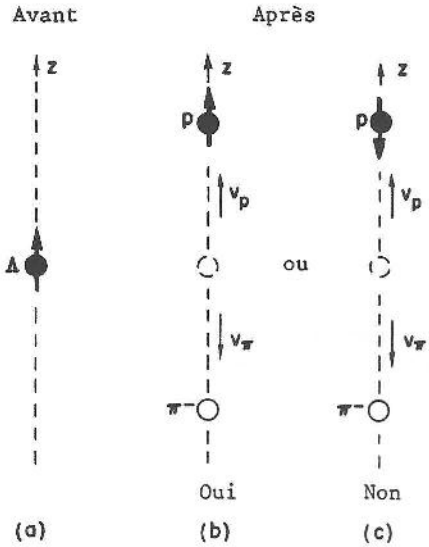


Fig. 17-7. Deux possibilités pour la désintégration d'un Λ^0 dont le spin est « en haut », si le proton part le long de l'axe $+z$. Seule (b) conserve le moment cinétique.

donc être aussi $+\hbar/2$ après. Nous pouvons dire que comme le pion n'a pas de spin, celui du proton doit être « en haut ».

Si vous craignez que les raisonnements de ce genre ne soient pas valables en mécanique quantique, nous allons prendre le temps de vous montrer qu'ils le sont. Sous une rotation d'un angle ϕ autour de l'axe z, l'état initial avant désintégration – que nous désignerons par $|\Lambda^0, \text{spin} + z\rangle$ – voit son vecteur d'état multiplié par $e^{i\phi/2}$. (Dans le système après rotation le vecteur d'état est $e^{i\phi/2}|\Lambda^0, \text{spin} + z\rangle$.) C'est précisément ce que veut dire spin « en haut » pour une particule de spin un demi. Comme le comportement de la nature est indépendant de notre choix d'axes, l'état final (proton plus pion) doit avoir la même propriété. Nous pourrions écrire l'état final de cette façon:

$$|\text{proton allant vers} + z, \text{spin} + z; \text{pion allant vers} - z\rangle.$$

Mais nous n'avons vraiment pas besoin de préciser la direction du pion; en effet, dans le référentiel utilisé, la direction du pion est toujours opposée à celle du proton. Notre représentation de l'état final peut se réduire à

$$|\text{proton allant vers} + z, \text{spin} + z\rangle.$$

Qu'advient-il à ce vecteur d'état, si nous faisons une rotation des coordonnées d'un angle ϕ autour de l'axe z?

Puisque les mouvements du pion et du proton se font le long de l'axe z, ils ne sont pas changés par la rotation. (D'où l'intérêt de notre choix d'axe; le raisonnement ne pourrait pas se faire autrement.) Le pion étant de spin zéro n'est affecté en rien. Le proton par contre a le spin un demi. Si son spin est « en haut » il apportera un changement $e^{i\phi/2}$ de la phase, en réponse à la rotation. (Si son

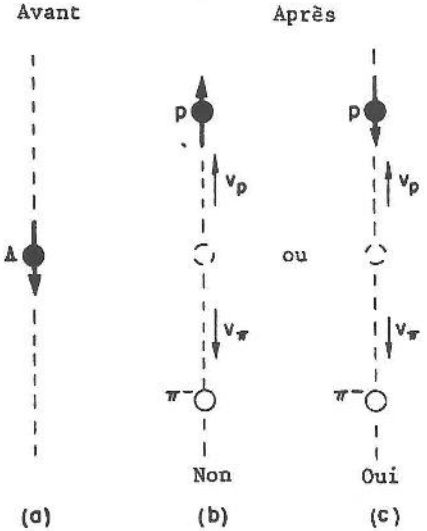


Fig. 17-8. La désintégration, le long de l'axe z, pour un Λ^0, avec spin « en bas ».

spin était « en bas » le changement de la phase dû au proton serait de $e^{-i\phi/2}$.) Mais le changement de phase du fait de la rotation doit être le même, que ce soit avant ou après l'événement, puisqu'il faut que le moment cinétique soit conservé. (Il le faut en effet étant donné qu'aucune influence extérieure ne s'exerce sur le hamiltonien.) La seule possibilité est donc que le spin du proton soit « en haut ». Si le proton part vers le haut, son spin doit aussi être « en haut ».

Ainsi nous pouvons conclure que la conservation du moment cinétique permet le processus montré dans la partie (b) de la Fig. 17-7, mais qu'il ne permet pas le processus montré dans la partie (c). Comme nous savons que la désintégration a lieu, il doit donc exister une certaine amplitude pour le processus (b) – le proton vers le haut avec son spin en haut. Désignons par a l'amplitude pour que la désintégration ait lieu de cette façon pendant un laps de temps infinitésimal.*

Voyons maintenant ce qui se passerait si le spin du Λ^0 était initialement « en bas ». A nouveau, nous nous interrogeons sur les désintégrations dans lesquelles le proton part vers le haut le long de l'axe z, comme indiqué dans la Fig. 17-8. Vous vous convaincrez que dans ce cas le proton doit avoir son spin « en bas » pour conserver le moment cinétique. Disons que l'amplitude pour une telle désintégration est b.

Nous ne pouvons rien dire de plus au sujet des deux amplitudes a et b. Elles dépendent des rouages internes du Λ^0 et des mécanismes d'interaction faible, et pour l'instant personne ne sait les calculer. Nous devons les tirer de l'expérience. Mais ces deux amplitudes nous suffiront pour déterminer tout ce que nous voulons savoir sur la distribution cinétique de désintégration. Il nous faut seulement être toujours très attentifs à définir complètement les états dont nous parlons.

* Nous supposons que maintenant les rouages de la mécanique quantique vous sont suffisamment familiers pour que nous puissions parler des choses en termes physiques, sans prendre le temps d'en expliciter tous les détails mathématiques. Au cas où ce que nous disons ici ne vous paraîtrait pas suffisamment clair, nous avons mis certains des détails manquants, dans une note à la fin du paragraphe.

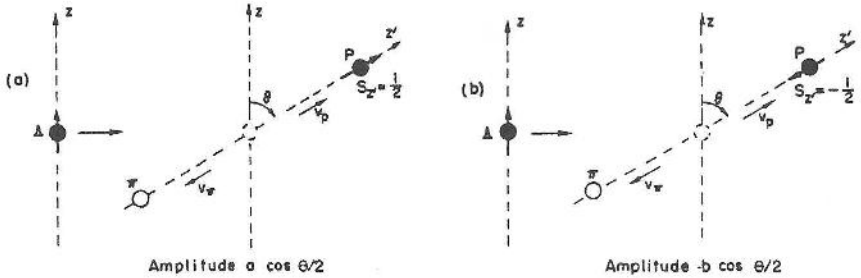


Fig. 17-9. Deux états possibles de désintégration pour le Λ^0.

Nous voulons connaître la probabilité pour que le proton parte à l'angle θ par rapport à l'axe z (dans un petit cône d'angle solide $\Delta\Omega$) comme indiqué sur la Fig. 17-6. Plaçons un nouvel axe z dans cette direction et désignons-le par z'. Nous savons comment analyser ce qui se passe le long de cet axe. Par rapport à ce nouvel axe, le Λ^0 n'a plus son spin « en haut », mais il a une certaine amplitude pour que son spin soit « en haut », et une autre pour que son spin soit « en bas ». Nous avons déjà résolu ce problème au chapitre 6 et à nouveau au chapitre 10, Eq. (10.30). L'amplitude pour le spin « en haut » est $\cos\theta/2$ et celle pour le spin « en bas » est $-\sin\theta/2$*. Lorsque le Λ^0 a spin « en haut » le long de l'axe z', il émettra un proton dans la direction $+z'$ avec l'amplitude a. Ainsi l'amplitude pour trouver un proton de spin « en haut », se propageant le long de la direction z', est

$$a \cos\frac{\theta}{2}\cdot \tag{17.33}$$

De même, l'amplitude pour trouver un proton de spin « en bas », se propageant le long de l'axe z' positif, est

$$-b \sin\frac{\theta}{2}\cdot \tag{17.34}$$

Les deux processus concernés par ces amplitudes sont représentés dans la Fig. 17-9.

Posons-nous maintenant une question facile: si le Λ^0 a son spin en haut le long de l'axe z, quelle est la probabilité pour que le proton de désintégration parte à l'angle θ? Nous n'allons pas observer les deux états de spin (« en haut » ou « en bas » le long de z'), mais ils sont pourtant discernables. Pour obtenir la probabilité, nous prenons donc le carré des amplitudes et nous les additionnons. La probabilité $f(\theta)$ pour trouver un proton dans un petit angle solide au voisinage de θ est alors

$$f(\theta) = |a|^2 \cos^2\frac{\theta}{2} + |b|^2 \sin^2\frac{\theta}{2}\cdot \tag{17.35}$$

* Nous avons mis z' dans le plan xz, ce qui nous conduit à utiliser les éléments de matrice pour $R_y(\theta)$. Tout autre choix vous donnerait la même réponse.

En nous souvenant que $\sin^2\theta/2 = 1/2\,(1 - \cos\theta)$ et que $\cos^2\theta/2 = 1/2\,(1 + \cos\theta)$, nous pouvons récrire ainsi $f(\theta)$:

$$f(\theta) = \left(\frac{|a|^2 + |b|^2}{2}\right) + \left(\frac{|a|^2 - |b|^2}{2}\right)\cos\theta. \tag{17.36}$$

La distribution cinétique est de la forme

$$f(\theta) = \beta(1 + \alpha\cos\theta). \tag{17.37}$$

La probabilité est faite d'une partie indépendante de θ et d'une autre qui varie linéairement avec $\cos\theta$. De la mesure de la distribution cinétique, nous pouvons extraire α et β, et donc $|a|$ et $|b|$.

Nous sommes maintenant en mesure de répondre à beaucoup d'autres questions. Ainsi, nous pourrions nous intéresser seulement aux protons dont le spin est en haut par rapport à l'*ancien* axe z. Chacun des termes en (17.33) et (17.34) donnera une amplitude pour que le proton ait spin « en haut » par rapport à z', et une autre pour qu'il ait spin « en bas ». Le spin « en haut » par rapport à l'ancien axe z, soit $|+z\rangle$, peut s'exprimer en termes des états de base $|+z'\rangle$ et $|-z'\rangle$. On peut alors combiner les deux amplitudes (17.33) et (17.34) avec des coefficients appropriés ($\cos\theta/2$ et $-\sin\theta/2$) pour obtenir l'amplitude totale:

$$\left(a\cos^2\frac{\theta}{2} + b\sin^2\frac{\theta}{2}\right).$$

Son carré est la probabilité pour que le proton parte dans la direction θ et que son spin soit le même que celui du Λ^0 (« en haut » le long de l'axe z).

Si la parité était conservée, nous pourrions dire encore ceci. La désintégration de la Fig. 17-8 est simplement la réflexion – disons dans le plan yz – de la désintégration de la Fig. 17-7.* Si la parité était conservée, b devrait être égal à a ou à $-a$. Alors le coefficient α de (17.37) devrait être nul, et la désintégration serait également probable pour toute direction.

Les résultats expérimentaux montrent qu'en réalité il *existe* une asymétrie dans la désintégration. La distribution cinétique mesurée varie bien selon $\cos\theta$ comme prédit – et non pas selon $\cos^2\theta$ ou toute autre puissance. D'ailleurs, du fait que la distribution cinétique a cette forme, nous pouvons déduire de ces mesures que le spin du Λ^0 est 1/2. Nous en déduisons aussi que la parité n'est pas conservée. La valeur que l'on trouve expérimentalement pour α est de $-0{,}62 \pm 0{,}05$, b est donc environ deux fois plus grand que a. Le manque de symétrie sous une réflexion est vraiment éclatant.

Vous voyez tout ce que l'on peut tirer de la conservation du moment cinétique. Nous en donnerons encore quelques exemples au chapitre suivant.

Entre parenthèses. Lorsque nous parlons de l'amplitude a dans ce paragraphe, nous voulons dire l'amplitude pour que l'état $|$ proton allant vers$+z$, spin$+z\rangle$ soit produit en un laps de temps infinitésimal dt à partir

* Il faut se souvenir que le spin est un vecteur axial et qu'il se retourne lors d'une réflexion.

de l'état $|\Lambda, \text{spin} + z\rangle$, en d'autres termes, que

$$\langle \text{proton allant vers } +z, \text{ spin } +z \mid H \mid \Lambda, \text{ spin } +z\rangle = i\hbar a, \tag{17.38}$$

où H est le hamiltonien de l'univers – ou, au moins, de tout ce qui peut être responsable de la désintégration du Λ. La conservation du moment cinétique revient à dire que le hamiltonien possède la propriété suivante

$$\langle \text{proton allant vers } +z, \text{ spin } -z \mid H \mid \Lambda, \text{ spin } +z\rangle = 0. \tag{17.39}$$

Par amplitude b, nous entendons:

$$\langle \text{proton allant vers } +z, \text{ spin } -z \mid H \mid \Lambda, \text{ spin } -z\rangle = i\hbar b. \tag{17.40}$$

Et la conservation du moment cinétique implique que

$$\langle \text{proton allant vers } +z, \text{ spin } +z \mid H \mid \Lambda, \text{ spin } -z\rangle = 0. \tag{17.41}$$

Si les amplitudes écrites en (17.33) et (17.34) ne sont pas claires, nous pouvons les exprimer de manière plus mathématique, comme suit. Par (17.33), nous voulons représenter l'amplitude pour qu'un Λ ayant son spin le long de $+z$ se désintègre en un proton qui se déplace le long de $+z'$ et dont le spin soit aussi dans la direction $+z'$; il s'agit donc de l'amplitude

$$\langle \text{proton allant vers } +z', \text{ spin } +z' \mid H \mid \Lambda, \text{ spin } +z\rangle. \tag{17.42}$$

D'après les théorèmes généraux de la mécanique quantique, cette amplitude peut s'écrire

$$\sum_i \langle \text{proton allant vers } +z', \text{ spin } +z' \mid H \mid \Lambda, i\rangle\langle \Lambda, i \mid \Lambda, \text{ spin } +z\rangle, \tag{17.43}$$

où la somme doit porter sur les états de base $|\Lambda, i\rangle$ de la particule Λ au repos. La particule Λ étant de spin un demi, ces états de base sont au nombre de deux et nous pouvons les référer à la base que nous voulons. Si nous utilisons pour états de base le spin « en haut » et le spin « en bas » *par rapport à* z' ($+z'$ et $-z'$), l'amplitude en (17.43) est égale à la somme

$$\begin{aligned}&\langle \text{proton allant vers } +z', \text{ spin } +z' \mid H \mid \Lambda, +z'\rangle\langle \Lambda, +z' \mid \Lambda, +z\rangle \\ &\quad + \langle \text{proton allant vers } +z', \text{ spin } +z' \mid H \mid \Lambda, -z'\rangle\langle \Lambda, -z' \mid \Lambda, +z\rangle.\end{aligned} \tag{17.44}$$

Le premier facteur du premier terme est a, et le premier facteur du second terme est zéro – du fait de la définition en (17.38) et du fait de (17.41), qui lui-même découle de la conservation du moment cinétique. L'autre facteur du premier terme $\langle \Lambda, +z' | \Lambda, +z\rangle$ est tout simplement l'amplitude pour qu'une particule dont le spin un demi est « en haut » par rapport à un certain axe, ait aussi son spin « en haut » par rapport à un axe faisant un angle θ avec le premier; cette amplitude est $\cos\theta/2$ – voir le tableau 6-2. Ainsi (17.44) est simplement $a \cos\theta/2$, comme nous l'avons écrit en (17.33). L'amplitude en (17.34) se déduit d'arguments similaires pour le cas d'une particule Λ de spin « en bas ».

17-6 Glossaire des matrices de rotation

Nous voudrions rassembler les diverses choses que nous avons apprises à propos des rotations, pour les particules de spin un demi et de spin un – il vous sera pratique de vous y référer. A la page suivante, vous trouverez des tableaux des deux matrices de rotation $R_z(\phi)$ et $R_y(\theta)$ pour les particules de spin un demi, puis pour les particules de spin un et enfin pour des photons (particules de spin un et de masse nulle). Pour chaque spin, nous donnons les éléments de matrice $\langle j | R | i\rangle$ pour les rotations autour de l'axe z ou de l'axe y.

Tableau 17-1

Matrices de rotation pour le spin un demi

Deux états: $|+\rangle$, « en haut » suivant z, $m = +1/2$
$|-\rangle$, « en bas » suivant z, $m = -1/2$

$R_z(\phi)$	$\|+\rangle$	$\|-\rangle$
$\langle +\|$	$e^{+i\phi/2}$	0
$\langle -\|$	0	$e^{-i\phi/2}$

$R_y(\theta)$	$\|+\rangle$	$\|-\rangle$
$\langle +\|$	$\cos\theta/2$	$\sin\theta/2$
$\langle -\|$	$-\sin\theta/2$	$\cos\theta/2$

Tableau 17-2

Matrices de rotation pour le spin un

Trois états: $|+\rangle$, $m = +1$
$|0\rangle$, $m = 0$
$|-\rangle$, $m = -1$

$R_z(\phi)$	$\|+\rangle$	$\|0\rangle$	$\|-\rangle$
$\langle +\|$	$e^{+i\phi}$	0	0
$\langle 0\|$	0	1	0
$\langle -\|$	0	0	$e^{-i\phi}$

$R_y(\theta)$	$\|+\rangle$	$\|0\rangle$	$\|-\rangle$
$\langle +\|$	$\frac{1}{2}(1+\cos\theta)$	$+\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta$	$\frac{1}{2}(1-\cos\theta)$
$\langle 0\|$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta$	$\cos\theta$	$+\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta$
$\langle -\|$	$\frac{1}{2}(1-\cos\theta)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta$	$\frac{1}{2}(1+\cos\theta)$

Tableau 17-3

Photons

Deux états: $|R\rangle = 1/\sqrt{2}\,(|x\rangle + \mathrm{i}|y\rangle)$, $m = +1$ (polarisation PCD)

$|L\rangle = 1/\sqrt{2}\,(|x\rangle - \mathrm{i}|y\rangle)$, $m = -1$ (polarisation PCG)

$R_z(\phi)$	$\|R\rangle$	$\|L\rangle$
$\langle R\|$	$e^{+i\phi}$	0
$\langle L\|$	0	$e^{-i\phi}$

Elles sont bien sûr exactement équivalentes aux amplitudes du type $\langle +T|0S\rangle$ que nous avons utilisées dans les chapitres précédents. Par $R_z(\phi)$, nous voulons dire que l'état est projeté dans un nouveau système de coordonnées déduit du précédent par rotation d'un angle ϕ autour de l'axe z – en utilisant toujours la règle de la main droite pour définir le sens positif de rotation. Par $R_y(\theta)$, nous voulons dire que le système de référence est tourné d'un angle θ autour de l'axe y. Connaissant ces deux rotations, vous pouvez bien sûr traiter toute rotation arbitraire. Comme d'habitude, nous écrivons les éléments de matrice de telle façon que l'état sur la *gauche* est un état de base du *nouveau* référentiel (après rotation) et l'état sur la droite est un état de base de l'ancien référentiel (avant rotation). Vous pouvez lire ces tableaux de diverses manières. Par exemple, le terme $e^{-i\phi/2}$ dans le tableau 17-1 signifie que l'élément de matière $\langle -|R|-\rangle = e^{-i\phi/2}$. Il signifie aussi que $\hat{\mathrm{R}}|-\rangle = e^{-i\phi/2}|-\rangle$, ou que $\langle -|\hat{R}\rangle = \langle -|e^{-i\phi/2}$. Tout cela, c'est la même chose.

18

Le moment cinétique

18-1 Le rayonnement du dipôle électrique

18-2 Diffusion de la lumière

18-3 L'annihilation du positronium

18-4 La matrice de rotation pour un spin quelconque

18-5 La mesure d'un spin nucléaire

18-6 Composition des moments cinétiques

Addendum 1: Calcul de la matrice de rotation

Addendum 2: Conservation de la parité dans l'émission de photons

18-1 Le rayonnement du dipôle électrique

Au chapitre précédent, nous avons développé l'idée de la conservation du moment cinétique en mécanique quantique et nous avons montré comment on peut en déduire la distribution angulaire du proton provenant de la désintégration de la particule Λ. Nous voulons maintenant vous donner d'autres illustrations similaires des conséquences de la conservation du moment cinétique dans les systèmes atomiques. Notre premier exemple concerne l'émission de lumière par un atome. La conservation de moment cinétique déterminera – entre autres choses – la polarisation et la distribution angulaire des photons émis.

Soit un atome situé dans un état excité, de moment cinétique défini, – disons de spin un – et qui ensuite subit une transition vers un état de moment cinétique nul et d'énergie plus faible, en émettant un photon. Le problème consiste à établir la distribution angulaire et la polarisation des photons. (Ce problème est presque identique à celui de la désintégration du Λ^0, la seule différence étant qu'au lieu de particules de spin un demi, nous avons un spin un.) Comme le plus élevé des deux états de l'atome est de spin un, il existe trois possibilités pour la composante z du moment cinétique. La valeur de m peut être $+1$ ou 0 ou -1. Nous prendrons $m = +1$ comme exemple; quand vous aurez vu comment on procède, vous pourrez traiter les autres cas. Nous supposons donc que l'atome se trouve là avec son moment cinétique orienté le long de $+z$ – comme sur la Fig. 18-1 (a) – et nous nous demandons quelle est l'amplitude pour qu'il émette vers le haut, le long de z, une lumière polarisée circulairement à droite, de sorte que son moment cinétique devienne nul dans l'état final – c'est ce

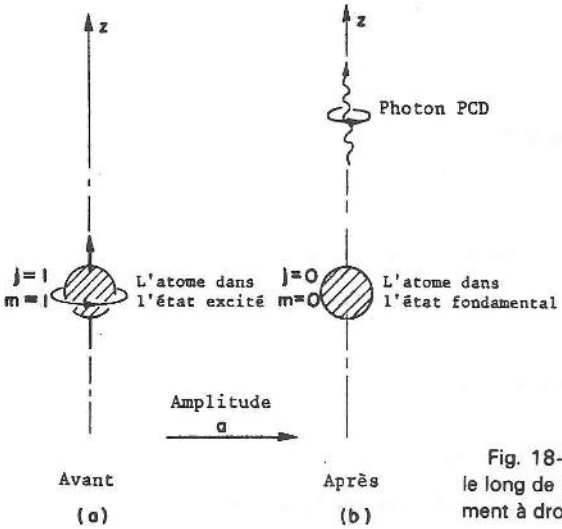


Fig. 18-1. Un atome avec $m = +1$ émet le long de $+z$ un photon polarisé circulairement à droite.

qui est montré dans la Fig. 18-1 (b). Eh bien, nous ne savons pas répondre à cela. Mais ce que nous savons, c'est que la lumière polarisée circulairement à droite a un moment cinétique d'une unité, le long de sa direction de propagation. Ainsi, après émission du photon, la situation devrait être comme indiqué dans la Fig. 18-1 (b) – l'atome se retrouve avec un moment cinétique nul suivant l'axe z, conformément à notre hypothèse d'un atome dont l'état inférieur a spin zéro. Nous appelons a l'amplitude pour que l'événement considéré ait lieu. Plus précisément, nous disons que a est l'amplitude pour émettre un photon durant le temps dt à l'intérieur d'un petit angle solide $\Delta\Omega$ centré sur l'axe z. Notez que l'amplitude pour émettre un photon PCG le long de cette direction est nulle. Car le moment cinétique suivant l'axe z serait -1 pour le photon et zéro pour l'atome, donc -1 au total, ce qui ne conserverait pas le moment cinétique.

De même, si le spin de l'atome est initialement « en bas » (-1 par rapport à l'axe z), seul un photon polarisé circulairement à gauche peut être émis dans la direction de l'axe $+z$, comme indiqué dans la Fig. 18-2. Nous appelons b l'amplitude pour cet événement – il s'agit à nouveau de l'amplitude pour l'émission d'un photon à l'intérieur d'un certain angle solide $\Delta\Omega$. Par contre, si l'atome est dans l'état $m = 0$, il ne peut émettre absolument aucun photon dans la direction $+z$ puisqu'un photon ne peut avoir que $+1$ ou -1 comme moment cinétique le long de sa direction de propagation.

Nous pouvons montrer que b est relié à a. Considérons la situation représentée dans la Fig. 18-1, et faisons lui subir une inversion; il nous faut donc voir ce que deviendra le système lorsqu'on aura transporté chaque partie à l'emplacement symétrique par rapport à l'origine. Ceci *ne* veut *pas* dire qu'il faille inverser les vecteurs de moment cinétique, car ce ne sont pas des objets. C'est en fait le mouvement impliqué par ces moments cinétiques qu'il nous faut inverser.

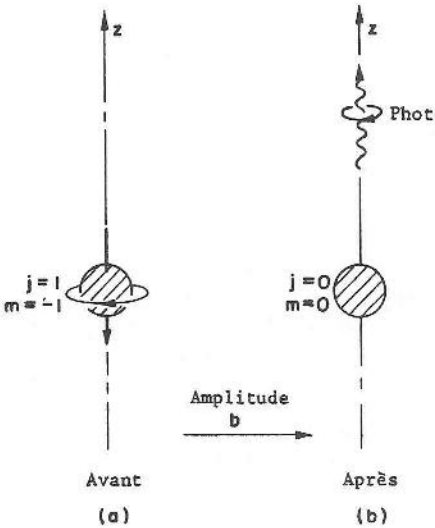


Fig. 18-2. Un atome avec $m = -1$ émet un photon PCG le long de l'axe $+z$.

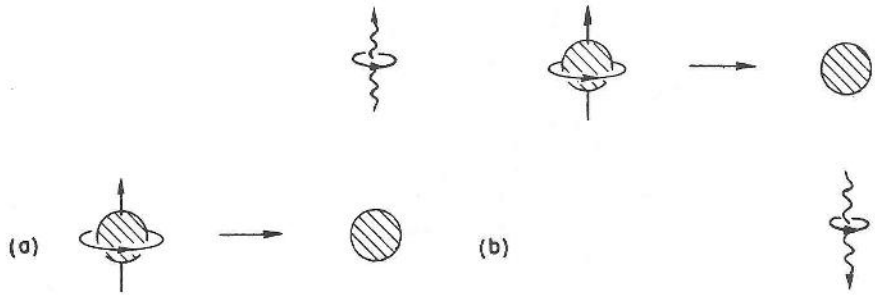


Fig. 18-3. Si on fait subir au processus (a) une inversion par rapport au centre de l'atome, il devient le processus (b).

Dans la Fig. 18-3 (a) et (b), nous montrons comment se présente le processus de la Fig. 18-1, avant et après inversion par rapport au centre de l'atome. Remarquez que le sens de rotation de l'atome est inchangé.* Dans le système inversé, dans la Fig. 18-3 (b), nous avons un atome avec $m = +1$ qui émet vers le bas un photon polarisé circulairement à gauche.

Si maintenant nous faisons subir à ce système de la Fig. 18-3 (b) une rotation de 180° autour de l'axe x ou y, il devient identique à celui de la Fig. 18-2. La combinaison d'une inversion et d'une rotation

* Vous pourriez penser que si on change x, y, z en $-x$, $-y$, $-z$, tous les vecteurs se retournent. C'est vrai pour les vecteurs *polaires* tels que les déplacements et les vitesses, mais ça ne l'est *pas* pour un vecteur *axial* tel que le moment cinétique – ou tout vecteur issu du produit vectoriel de deux vecteurs polaires. Les vecteurs axiaux ont les mêmes composantes avant et après inversion.

fait donc passer du second processus au premier. En nous référant au tableau 17-2, nous voyons qu'une rotation de 180° autour de l'axe y transforme simplement un état $m = -1$ en un état $m = +1$; ainsi, l'amplitude b doit être égale à l'amplitude a, *avec cependant la possibilité d'un signe différent du fait de l'inversion.* Le changement éventuel de signe dans l'inversion dépendra des parités de l'état initial et de l'état final de l'atome.

Dans les processus atomiques, la parité est conservée; la parité de l'ensemble du système doit donc être la même avant et après l'émission du photon. Le processus différera suivant que les parités de l'état initial et de l'état final de l'atome seront paires ou impaires – la distribution angulaire du rayonnement ne sera pas la même dans les différents cas. Nous allons considérer le cas où la parité est impaire pour l'état initial et paire pour l'état final; cela donnera ce qu'on appelle le « rayonnement électrique dipolaire ». (Si l'état initial et l'état final ont la même parité, on dit qu'il y a « rayonnement magnétique dipolaire », laquelle présente le caractère du rayonnement émis par un courant oscillant dans un anneau.) Si la parité de l'état initial est impaire, son amplitude change de signe dans l'inversion qui fait passer le système de (a) à (b) – Fig. 18-3. Si l'état final de l'atome a la parité paire, son amplitude ne change pas de signe. Et si la parité est conservée au cours de la transition, l'amplitude b doit être égale à a en grandeur, mais de signe opposé.

Par conséquent, si a est l'amplitude, pour qu'un état $m = +1$ émette un photon vers le haut, alors, pour les mêmes parités de l'état initial et de l'état final, l'amplitude pour qu'un état $m = -1$ émette vers le haut un photon PCG est $-a$.*

Nous avons tout ce qu'il nous faut pour établir l'amplitude pour qu'un photon soit émis selon n'importe quel angle θ par rapport à l'axe z. Soit un atome originellement polarisé avec $m = +1$. Nous pouvons décomposer cet état en états $+1$, 0 et -1 par rapport à un nouvel axe z' orienté selon la direction d'émission du photon. Les amplitudes pour ces trois états sont tout simplement celles qui figurent dans la partie inférieure du tableau 17-2. L'amplitude pour qu'un photon polarisé circulairement à droite soit émis dans la direction θ est alors le produit par a de l'amplitude pour avoir $m = +1$ dans cette direction,

$$a\langle + \mid R_y(\theta) \mid + \rangle = \frac{a}{2}(1 + \cos\theta). \tag{18.1}$$

L'amplitude pour qu'un photon PCG soit émis dans la même direction est égale au produit par $-a$ de l'amplitude pour avoir $m = -1$ dans la nouvelle direction. D'après le tableau 17-2, c'est

$$-a\langle - \mid R_y(\theta) \mid + \rangle = \frac{a}{-2}(1 - \cos\theta). \tag{18.2}$$

Si vous vous intéressez à d'autres polarisations, vous pouvez en déterminer les amplitudes par la superposition de ces deux amplitudes. Pour établir l'intensité d'une composante quelconque en fonction de l'angle, vous devez prendre, bien sûr, le carré des amplitudes.

---

* Certains d'entre vous pourraient critiquer le raisonnement que nous avons fait, pour la raison que les états finaux considérés n'ont pas de parité définie. Vous trouverez, dans le deuxième addendum à ce chapitre, une autre démonstration, qui pourra vous paraître meilleure.

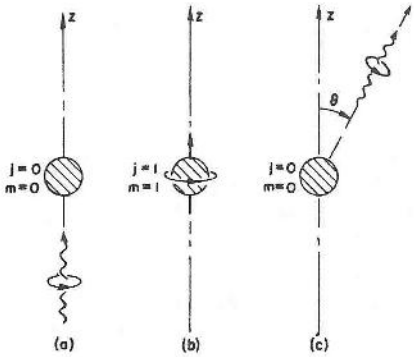


Fig. 18-4. La diffusion de la lumière par un atome, considérée comme un processus en deux étapes.

18-2 Diffusion de la lumière

Utilisons ces résultats pour résoudre un problème un peu plus compliqué – mais aussi un peu plus réel. Nous supposons que les mêmes atomes sont installés dans leur état de base ($j = 0$), et qu'ils *diffusent* un faisceau de lumière incidente. Disons que la lumière se déplace initialement dans la direction $+z$, ainsi les photons s'approchent des atomes en venant de $-z$, comme indiqué sur la Fig. 18-4 (a). Nous pouvons considérer la diffusion de la lumière comme un processus en deux étapes: le photon est absorbé et ensuite réémis. Si nous avons au début un photon polarisé circulairement à droite comme sur la Fig. 18-4 (a), et si le moment cinétique est conservé, l'atome sera dans un état $m = +1$ après l'absorption – comme indiqué sur la Fig. 18-4 (b). Nous désignons par c l'amplitude pour ce processus. L'atome peut ensuite émettre un photon polarisé circulairement à droite dans la direction θ – comme sur la Fig. 18-4 (c). L'amplitude totale pour qu'un photon PCD soit diffusé dans la direction θ est exactement le produit de (18.1) par c. Désignons cette amplitude de diffusion par $\langle R' | S | R \rangle$; nous avons

$$\langle R' \mid S \mid R \rangle = \frac{ac}{2}(1 + \cos\theta). \tag{18.3}$$

Il y a aussi une amplitude pour qu'un photon PCD soit absorbé et qu'un photon PCG soit émis. Le produit des deux amplitudes correspondantes constitue l'amplitude pour qu'un photon PCD soit diffusé en un photon PCG. Soit $\langle L' | S | R \rangle$ cette amplitude; utilisant (18.2) nous avons

$$\langle L' \mid S \mid R \rangle = -\frac{ac}{2}(1 - \cos\theta). \tag{18.4}$$

Maintenant que se passe-t-il si un photon PCG arrive? Lorsqu'il sera absorbé, l'atome passera à un état $m = -1$. Par le même genre d'arguments que nous avons utilisés dans la partie précédente, nous pouvons montrer que cette amplitude doit être $-c$. L'amplitude pour qu'un atome dans l'état $m = -1$ émette un photon PCD suivant un angle θ est le produit par a de l'amplitude $\langle + | R_y(\theta) | - \rangle$, qui est $1/2(1 - \cos\theta)$. Nous avons donc

$$\langle R' \mid S \mid L \rangle = -\frac{ac}{2}(1 - \cos\theta). \tag{18.5}$$

Finalement l'amplitude pour que la diffusion d'un photon PCG donne un photon PCD est

$$\langle L' \mid S \mid L \rangle = \frac{ac}{2}(1 + \cos\theta). \tag{18.6}$$

(Il y a deux signes moins qui se compensent.)

Si nous faisons une mesure de l'intensité diffusée pour une combinaison donnée de polarisations circulaires, elle sera proportionnelle au carré de l'une de nos quatre amplitudes. Par exemple, pour un faisceau incident de lumière PCD, l'intensité de la lumière PCD dans le rayonnement diffusé variera comme $(1 + \cos\theta)^2$.

Tout cela est très bien, mais supposez que nous ayons au départ une lumière polarisée linéairement. Que se passe-t-il? Si nous avons une lumière polarisée suivant x, nous pouvons la représenter comme la superposition de lumière PCD et PCG. Nous écrivons (voir paragraphe 11-4).

$$\mid x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mid R \rangle + \mid L \rangle). \tag{18.7}$$

S'il s'agissait d'une lumière polarisée suivant y, nous aurions

$$\mid y \rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}}(\mid R \rangle - \mid L \rangle). \tag{18.8}$$

Maintenant que voulez-vous savoir? Voulez-vous l'amplitude pour qu'un photon polarisé suivant x soit diffusé en un photon PCD émis suivant l'angle θ? Pour l'obtenir, vous pouvez combiner les amplitudes suivant la règle habituelle. D'abord, multipliez (18.7) par $\langle R' \mid S$ pour obtenir

$$\langle R' \mid S \mid x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\langle R' \mid S \mid R \rangle + \langle R' \mid S \mid L \rangle), \tag{18.9}$$

puis utilisez (18.3) et (18.5) pour les deux amplitudes. Vous obtenez

$$\langle R' \mid S \mid x \rangle = \frac{ac}{\sqrt{2}} \cos\theta. \tag{18.10}$$

Si vous vouliez l'amplitude pour qu'un photon x soit diffusé en un photon PCG, vous auriez

$$\langle L' \mid S \mid x \rangle = \frac{ac}{\sqrt{2}} \cos\theta. \tag{18.11}$$

Enfin, supposons que vous vouliez connaître l'amplitude pour qu'un photon polarisé suivant x soit diffusé, tout en conservant sa polarisation suivant x. Ce que vous voulez, c'est $\langle x' \mid S \mid x \rangle$. Ceci peut s'écrire

$$\langle x' \mid S \mid x \rangle = \langle x' \mid R' \rangle \langle R' \mid S \mid x \rangle + \langle x' \mid L' \rangle \langle L' \mid S \mid x \rangle. \tag{18.12}$$

Si vous utilisez alors les relations

$$\mid R' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mid x' \rangle + i \mid y' \rangle), \tag{18.13}$$

$$\mid L' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mid x' \rangle - i \mid y' \rangle), \tag{18.14}$$

il s'ensuit que

$$\langle x' \mid R' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}, \tag{18.15}$$

$$\langle x' \mid L' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}. \tag{18.16}$$

Ainsi vous obtenez

$$\langle x' \mid S \mid x \rangle = ac \cos \theta. \tag{18.17}$$

La réponse est qu'un faisceau de lumière polarisée suivant x sera diffusé selon la direction θ (dans le plan xz) avec une *intensité* proportionnelle à $\cos^2\theta$. Si vous vous interrogez sur la lumière polarisée suivant y, vous trouvez que

$$\langle y' \mid S \mid x \rangle = 0. \tag{18.18}$$

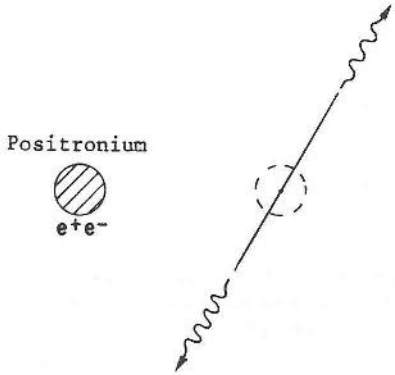
Ainsi la lumière diffusée est entièrement polarisée dans la direction x.

Il y a ici quelque chose d'intéressant à noter. Les résultats (18.17) et (18.18) correspondent exactement à la théorie classique de la diffusion de la lumière que nous avons donnée au Vol. 1, paragraphe 32-6, où nous supposions que l'électron était lié à l'atome par une force de rappel linéaire – ainsi il se comportait comme un oscillateur classique. Peut-être vous dites-vous: «c'est tellement plus simple en théorie classique; si elle donne la bonne réponse, pourquoi s'encombrer de la théorie quantique?» Il y a au moins une raison c'est que nous n'avons considéré jusqu'à présent que le cas particulier – qui se trouve être un cas fréquent – d'un atome ayant un état excité $j = 1$ et un état de base $j = 0$. Si l'état excité avait le spin deux, vous auriez un résultat différent. De plus, il n'y a aucune raison pour que le modèle d'un électron attaché à un ressort et entraîné par un champ électrique oscillant soit utilisable dans le cas d'un seul photon. Mais nous avons trouvé qu'en fait ça marchait et que les polarisations et intensités étaient justes. Dans un certain sens, nous sommes donc en train de ramener l'ensemble de ce cours aux alentours de la vraie réalité. Tandis qu'au Vol. 1 nous avions fait la théorie de l'indice de réfraction et de la diffusion de la lumière, par la théorie classique, nous avons montré maintenant que la théorie quantique donne le même résultat, dans le cas le plus fréquent. En effet nous avons établi, entre autres choses, la polarisation de la lumière du ciel, par des arguments de mécanique quantique, ce qui est la seule manière réellement justifiée.

Bien entendu, toute théorie classique qui marche devrait pouvoir être justifiée en fin de compte par des arguments quantiques. Naturellement, ces choses que nous avons pris beaucoup de temps à vous expliquer étaient choisies justement dans des domaines de physique classique, qui demeurent encore valides en mécanique quantique. Vous remarquerez que nous n'avons pas discuté de façon détaillée les modèles suivant lesquels les électrons de l'atome circulent en orbites. C'est parce que de tels modèles ne donnent pas de résultats qui soient en accord avec la mécanique quantique. Mais l'électron sur un ressort – ce qui, en un sens, n'est pas du tout ce à quoi un atome «ressemble» – donne de bons résultats, c'est pourquoi nous avons utilisé ce modèle pour la théorie de l'indice de réfraction.

18-3 L'annihilation du positronium

Nous voudrions maintenant prendre un exemple très joli. C'est très intéressant et, bien qu'assez compliqué, ce ne l'est tout de même pas trop – nous l'espérons. Notre exemple, c'est le système appelé positronium, qui consiste en un «atome» fait d'un électron



Avant (a) Après (b)

Fig. 18-5. L'annihilation en deux photons du positronium.

et d'un positron – un état lié d'un e^+ et d'un e^-. C'est comme un atome d'hydrogène à ceci près qu'un positron remplace le proton. Cet objet – comme l'atome d'hydrogène – possède beaucoup de niveaux. Comme l'hydrogène encore, l'état de base se subdivise en une « structure hyperfine » par l'interaction des moments magnétiques. Les spins de l'électron et du positron sont chacun un demi, et ils peuvent être ou bien parallèles ou bien anti-parallèles par rapport à n'importe quel axe donné. (Dans l'état de base, le mouvement orbital ne contribue pas au moment cinétique.) Ainsi il y a quatre états: trois d'entre eux sont des états du système de spin un, dont tous ont la même énergie; le dernier est un état de spin zéro, dont l'énergie est différente. La séparation des niveaux d'énergie est cependant beaucoup plus grande que les 1.420 mégacycles de l'hydrogène, car le moment magnétique du positron est beaucoup plus grand –1.000 fois plus grand – que le moment du proton.

La différence la plus importante, cependant, est que le positronium ne dure pas éternellement. Le positron est l'anti-particule de l'électron; ils peuvent s'annihiler l'un l'autre. Les deux particules disparaissent complètement – transformant leur énergie au repos en rayonnement, lequel se manifeste en rayons γ (photons). Dans la désintégration, deux particules ayant une masse au repos finie donnent naissance à deux objets, ou plus, ayant des masses au repos nulles*.

Nous allons analyser d'abord la désintégration de l'état de spin zéro du positronium. Il se désintègre en deux rayons γ avec une durée de vie d'environ 10^{-10} seconde. Initialement, nous avons un positron et un électron proches l'un de l'autre, de spins anti-parallèles, constituant le système positronium. Après la désintégration, il y a deux photons, qui partent avec des moments égaux et opposés (Fig. 18-5). Les moments doivent être égaux et opposés, parce que le moment total après la désintégration doit être nul, comme il l'était auparavant, si du moins on considère le cas de l'annihilation au repos. Si le positronium n'est pas au repos, nous pouvons nous déplacer nous aussi avec lui, résoudre le problème et ensuite

* Aujourd'hui, avec notre compréhension plus profonde du monde, nous ne disposons pas de critère simple qui nous permette de dire, si l'énergie d'un photon est moins « de la manière » que l'énergie d'un électron; comme vous vous en souvenez, en effet, toutes les particules se comportent de manière très similaire. Le photon ne se différencie, que par sa masse nulle au repos.

tout retransformer dans le système du labo. (Vous voyez que, maintenant, nous savons tout faire; nous avons tous les outils.)

Notons d'abord que le moment cinétique n'est pas très intéressant. Puisque le système initial a un spin zéro, il n'a pas d'axe privilégié – il est symétrique sous toutes les rotations. Cela implique que tous les angles de désintégration sont également probables – l'amplitude est la même pour qu'un photon aille dans n'importe quelle direction. Bien sûr, une fois que l'on a trouvé l'un des photons dans une certaine direction, l'autre doit être opposé.

La seule question restante et que nous voulons considérer, concerne la polarisation des photons. Définissons comme le plus et le moins de l'axe z les directions de déplacement des deux photons. Nous pouvons utiliser n'importe quelle représentantion au choix pour les états de polarisations des photons; nous déciderons pour notre description la polarisation circulaire droite et gauche – toujours par rapport aux directions de déplacement. On peut voir immédiatement que, si le photon émis vers le haut est PCD, le moment cinétique sera conservé, si le photon émis vers le bas est aussi PCD. Chacun emportera $+1$ unité de moment cinétique *par rapport à la direction de son moment*, ce qui implique plus et moins une unité par rapport à l'axe z. Le total sera zéro, et le moment cinétique après la désintégration sera le même qu'avant. Voir Fig. 18-6.

Le même raisonnement montre que si le photon émis vers le haut est PCD, celui qui est émis vers le bas ne peut pas être PCG. L'état final aurait alors deux unités de

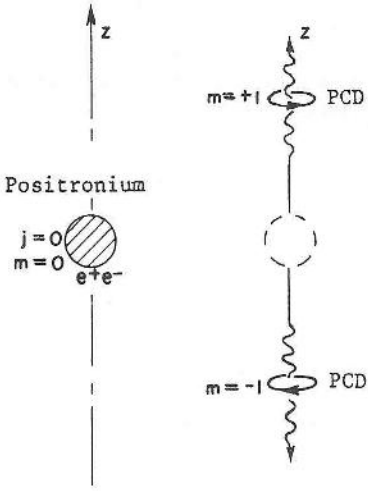


Fig. 18-6. Une possibilité d'annihilation du positronium suivant l'axe z.

* Notez que nous analysons toujours le moment cinétique par rapport à la direction de propagation de la particule. Si nous nous interrogions sur le moment cinétique par rapport à n'importe quel autre axe, nous aurions à nous préoccuper de l'éventualité d'un moment cinétique «orbital» – provenant d'un terme $\mathbf{p} \times \mathbf{r}$. Par exemple, on ne peut pas dire que les photons sont exactement issus du centre du positronium. Ils pourraient partir comme deux projectiles tirés depuis la jante d'une roue en mouvement. Nous n'avons pas à nous soucier de telles éventualités lorsque nous prenons notre axe le long de la direction du déplacement.

moment cinétique. Ceci n'est pas permis si l'état initial a un spin zéro. Notez qu'un tel état final n'est pas non plus possible pour l'autre état de base du positronium, dont le spin est un, car il ne peut avoir au maximum qu'une seule unité de moment cinétique pour toute direction.

Nous voulons maintenant montrer que l'annihilation en deux photons n'est pas du tout possible à partir de l'état de spin un. Vous pourriez penser que si nous prenions l'état $j = 1$, $m = 0$ – lequel a un moment cinétique zéro par rapport à l'axe z – cet état devrait être identique à l'état de spin zéro et que la désintégration en deux photons PCD devrait être possible. A coup sûr, la désintégration schématisée dans la Fig. 18-7 (a) conserve le moment angulaire par rapport à l'axe z. Mais maintenant, regardez ce qui se passe si nous faisons tourner le système de 180° autour de l'axe y; nous obtenons la configuration montrée dans la Fig. 18-7 (b). C'est exactement pareil que pour la partie (a) de la figure. Tout ce que nous avons fait, c'est d'échanger les deux photons. Or les photons sont des particules de Bose; si nous les échangeons, l'amplitude garde le même signe, ainsi l'amplitude pour la désintégration selon la partie (b) doit être la même que selon la partie (a). Mais nous avons supposé que l'objet initial est de spin un. Et lorsque nous faisons tourner de 180° autour de l'axe y un objet de spin un et d'état $m = 0$, son amplitude change de signe (voir tableau 17-2 pour $\theta = \pi$). Ainsi les amplitudes pour (a) et (b) de la Fig. 18-7 devraient avoir des signes opposées; l'état de spin un *ne peut pas se désintégrer en deux photons.*

Lorsque le positronium est formé, on s'attendrait à ce qu'il échoue dans l'état de spin zéro une fois sur quatre et dans l'état de spin un (avec $m = -1$, 0 ou $+1$) trois fois sur quatre. Ainsi, une fois sur quatre vous auriez des annihilations en deux photons. Pour les trois autres fois, il ne peut pas y avoir d'annihilation en deux photons. Il y a toutefois une annihilation, mais elle doit passer par trois photons. Il lui est plus difficile de faire cela et le temps de vie est 1.000 fois plus long – à peu près 10^{-7} seconde. C'est ce qui est observé expérimentalement. Nous n'entrerons dans aucun détail supplémentaire au sujet de l'annihilation de spin un.

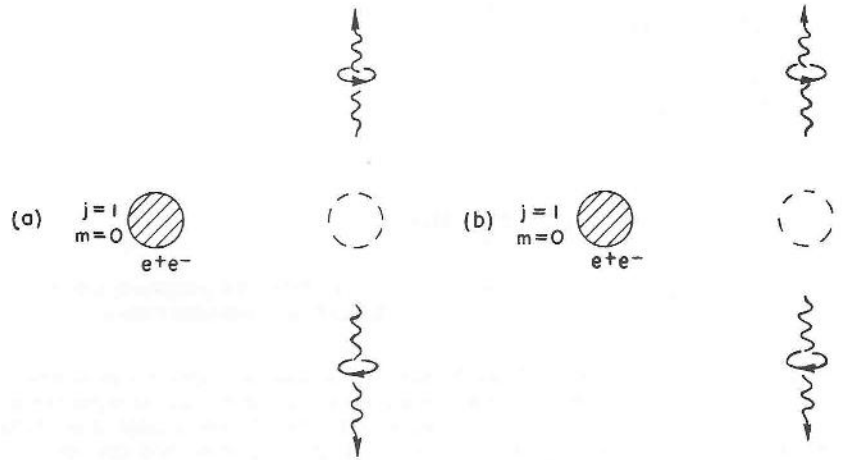


Fig. 18-7. Pour l'état $j = 1$ du positronium, le processus (a) est le même que le processus (b), obtenu par rotation de 180°.

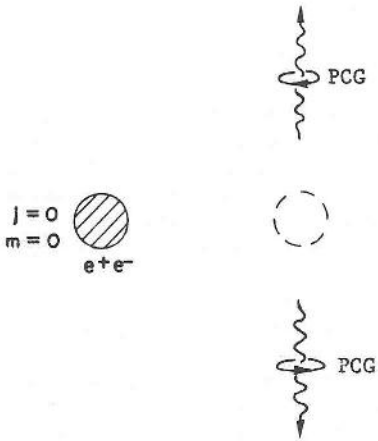


Fig. 18-8. Un autre processus possible pour l'annihilation du positronium.

Jusqu'à présent nous avons vu que, si nous nous soucions du seul moment angulaire, l'état de spin zéro du positronium peut se transformer en deux photons PCD. Il existe aussi une autre possibilité: il peut se transformer en deux photons PCG comme indiqué dans la Fig. 18-8. La question suivante est: quelle est la relation entre les amplitudes pour ces deux modes possibles de désintégration? La conservation de la parité va nous permettre de trouver cette relation.

Mais, pour ce faire, nous devons connaître la parité du positronium. Des physiciens théoriciens ont en quelque sorte montré qu'il n'est pas facile d'expliquer que les parités de l'électron et du positron – son anti-particule – doivent être opposées, ce qui fait que l'état de base de spin zéro du positronium doit être impair. Nous nous contenterons d'admettre qu'il est impair, et puisque nous obtiendrons un accord avec l'expérience, nous considérerons que c'est là une preuve suffisante.

Voyons alors ce qui se passe si nous faisons une inversion du processus de la Fig. 18-6. Quand nous faisons cela, les deux photons inversent leurs directions *et* leurs polarisations. Le dessin inversé ressemble exactement à la Fig. 18-8. Supposant que la parité du positronium soit impaire, les amplitudes pour les deux processus des Fig. 18-6 et 18-8 doivent avoir un signe opposé. Représentons par $|R_1R_2\rangle$ l'état final de la Fig. 18-6 dans lequel les deux photons sont PCD et par $|L_1L_2\rangle$ l'état final de la Fig. 18-8 dans lequel les deux photons sont PCG. Le véritable état final – désignons-le par $|F\rangle$ – doit être

$$|F\rangle = |R_1R_2\rangle - |L_1L_2\rangle. \tag{18.19}$$

Une inversion change alors les R's en L's et donne l'état

$$P|F\rangle = |L_1L_2\rangle - |R_1R_2\rangle = -|F\rangle, \tag{18.20}$$

lequel est le négatif de (18.19). Ainsi l'état final $|F\rangle$ a une parité négative: la même qu'a l'état initial de spin zéro du positronium. C'est le seul état final qui conserve à la fois moment cinétique et parité. Il y a une certaine amplitude pour que la désintégration en cet état se produise, ce qui ne doit cependant pas nous préoccuper

pour l'instant, puisque nous nous intéressons uniquement aux questions concernant la polarisation.

Que représente physiquement l'état final de (18.19)? Il implique entre autres la chose suivante: si l'on observe les deux photons dans deux détecteurs, fait de telle sorte qu'ils peuvent compter séparément les photons PCD et PCG, nous verrons toujours deux photons PCD en même temps, ou deux photons PCG en même temps. Autrement dit, si vous vous mettez d'un côté du positronium et si quelqu'un d'autre se met de l'autre côté, vous pouvez mesurer la polarisation et dire ensuite à l'autre gars quelle polarisation il obtiendra. Vous avez 50 chances sur 100 d'attraper un photon PCD et autant pour un photon PCG; quel que soit celui que vous obtenez, vous pouvez prédire qu'il obtiendra le même.

Puisque les chances sont à un contre un pour les polarisations PCD ou PCG, c'est comme si cela ressemblait à une polarisation linéaire. Demandons-nous ce qui se passe, si nous observons le photon dans des compteurs qui n'acceptent que la lumière polarisée linéairement. Pour des rayons γ ce n'est pas aussi facile de mesurer la polarisation que pour la lumière; il n'y a pas de polariseur qui fonctionne bien pour des longueurs d'onde aussi courtes. Mais imaginons qu'il en existe, pour faciliter la discussion. Supposez que vous ayez un compteur, qui n'accepte que la lumière avec polarisation x et qu'il y a un gars de l'autre côté qui lui aussi regarde la lumière polarisée linéairement avec, disons, une polarisation y. Quelle chance avez-vous de saisir les deux photons provenant d'une annihilation? Nous nous demandons donc quelle est l'amplitude pour que $|F\rangle$ soit dans l'état $|x_1y_2\rangle$. En d'autres termes, nous voulons l'amplitude

$$\langle x_1y_2 \mid F\rangle,$$

qui bien sûr n'est autre que

$$\langle x_1y_2 \mid R_1R_2\rangle - \langle x_1y_2 \mid L_1L_2\rangle. \tag{18.21}$$

Bien que nous nous occupions d'amplitudes à deux particules pour les deux photons, nous pouvons les traiter exactement comme nous le faisions pour les amplitudes à une particule, puisque chaque particule agit indépendamment de l'autre. Cela signifie que l'amplitude $\langle x_1y_2 \mid R_1R_2\rangle$ est tout simplement le produit des deux amplitudes indépendantes $\langle x_1 \mid R_1\rangle$ et $\langle y_2 \mid R_2\rangle$. D'après le tableau 17-3, ces deux amplitudes sont $1/\sqrt{2}$ et $i/\sqrt{2}$, ainsi

$$\langle x_1y_2 \mid R_1R_2\rangle = +\frac{i}{2}.$$

De même, nous trouvons que

$$\langle x_1y_2 \mid L_1L_2\rangle = -\frac{i}{2}.$$

Soustrayant, d'après (18.21), ces deux amplitudes, nous obtenons

$$\langle x_1y_2 \mid F\rangle = +i. \tag{18.22}$$

Ainsi il y a une probabilité *unité* pour que, *si* vous obtenez un photon dans votre détecteur de polarisation x, l'autre gars obtienne un photon dans son détecteur de polarisation y.

* Nous n'avons pas normalisé nos amplitudes, nous ne les avons pas non plus multipliées par l'amplitude pour la désintégration en un quelconque état final particulier, mais nous pouvons voir que ce résultat est correct, parce que nous obtenons une probabilité zéro pour l'autre possibilité – voir l'Eq. (18.23).

Maintenant supposez que l'autre gars arrange son compteur pour une polarisation x, comme le vôtre. Il n'obtiendra jamais un comptage alors que vous, vous en aurez un. Si vous faites le calcul vous trouverez que

$$\langle x_1 x_2 \mid F \rangle = 0. \tag{18.23}$$

Vous trouverez aussi que, si vous arrangez votre compteur pour une polarisation y, il aura des comptages en coïncidence, uniquement s'il est réglé sur une polarisation x.

Tout ceci nous amène à une situation intéressante. Supposez que vous deviez installer quelque chose comme un morceau de calcite, qui séparerait les photons en faisceaux polarisés suivant x et suivant y et que vous placiez un compteur dans chaque faisceau. Désignons les comme compteur x et compteur y. Si le gars de l'autre côté fait la même chose, vous pouvez toujours lui dire dans quel faisceau son photon va s'engager. Chaque fois que vous et lui obtenez des comptages simultanés, vous pouvez voir lequel de vos détecteurs a attrapé le photon et lui dire ensuite lequel de ses compteurs avait un photon. Mettons que, pour une certaine désintégration, vous voyez qu'un photon a traversé votre compteur x; vous pouvez lui dire qu'il doit avoir eu un comptage dans son compteur y.

Beaucoup de gens qui apprennent la mécanique quantique à la manière habituelle (démodée) trouvent cela gênant. Ils aimeraient penser que les photons, une fois émis, continuent comme une onde de caractère défini. Ils aimeraient penser que, puisque « tout photon donné » a une certaine « amplitude » pour être polarisé suivant x ou pour être polarisé suivant y, il devrait y avoir une certaine chance de le recueillir, soit dans le compteur x, soit dans le compteur y et que cette chance ne devrait pas dépendre de ce qu'une certaine autre personne a pu observer concernant un tout autre photon. Ils raisonnent ainsi: « quelqu'un d'autre faisant une mesure ne devrait pas pouvoir changer la probabilité que je fasse telle observation ». Notre mécanique quantique nous dit pourtant qu'en faisant une mesure sur le photon numéro un, vous pouvez prédire avec exactitude ce que va être la polarisation du photon numéro deux quand il sera détecté. Ce point n'a jamais été accepté par Einstein, qui s'en est beaucoup préoccupé – il est connu sous le nom de « paradoxe d'Einstein-Podalsky-Rosen ». Mais lorsque la situation est décrite comme nous l'avons fait ici, il ne semble pas qu'il y ait du tout paradoxe; il ressort très naturellement que ce qui est mesuré en un endroit est en corrélation avec ce qui est mesuré ailleurs. Le raisonnement qui conduit au paradoxe se fait à peu près comme ceci:

(1) Si vous avez un compteur qui vous dit si votre photon est PCD ou PCG, vous pouvez prédire exactement quelle sorte de photon (PCD ou PCG) l'autre gars trouvera.

(2) Les photons qu'il recevra devront donc être purement PCD ou purement PCG, certains d'une sorte, certains de l'autre sorte.

(3) A coup sûr, vous ne pouvez pas changer la nature physique de *ses* photons en changeant le type d'observation que vous faites sur *vos* photons. Quels que soient les mesures que vous faites sur les vôtres, les siens doivent être ou bien PCD ou bien PCG.

(4) Maintenant supposez qu'il modifie son appareillage de manière à séparer ses photons en deux faisceaux polarisés linéairement: à l'aide d'un morceau de calcite, il fait en sorte que tous ses photons aillent, soit dans le faisceau polarisé suivant x, soit dans le faisceau polarisé suivant y. On ne peut en aucune manière, selon la mécanique quantique, savoir dans quel faisceau ira tel photon PCD. Il y a une probabilité de 50% pour qu'il aille dans le

faisceau x et une probabilité de 50% pour qu'il aille dans le faisceau y. Et il en va de même pour un photon PCG.

(5) Étant donné que chaque photon est PCD ou PCG – selon (2) et (3) – chacun doit avoir une égale chance d'aller dans le faisceau x ou le faisceau y, et on ne peut d'aucune manière prédire quelle voie il prendra.

(6) Pourtant la théorie prédit que si *vous* voyez votre photon traverser un polariseur x vous pouvez prédire *avec certitude* que son photon ira dans son faisceau polarisé suivant y. C'est en contradiction avec (5), il y a donc un paradoxe.

Apparemment la nature ne voit pourtant pas ce « paradoxe », l'expérience montre en effet que la prédiction (6) est correcte. Nous avons déjà discuté la clef de ce « paradoxe » dans notre toute première leçon sur le comportement quantique de la matière, au chapitre 35, Vol. I. Les étapes (1), (2), (4) et (6) du raisonnement ci-dessus sont toutes correctes, mais (3) et sa conséquence (5), sont fausses; ce ne sont pas des descriptions vraies de la nature. L'argument (3) dit que par *votre* mesure (l'observation d'un photon PCD ou PCG) vous pouvez déterminer lequel de deux événements possibles se produit pour le gars (l'observation d'un photon PCD ou PCG), *et* que même si vous *ne* faites *pas* votre mesure il vous est encore possible de dire que son événement se produira soit d'une façon soit de l'autre. C'est là précisément le point que nous avions souligné au chapitre 35, Vol. I, dès le début nous avions dit que les choses ne sont pas ainsi dans la nature. *Sa* façon de faire exige une description en termes d'amplitudes qui interfèrent, une amplitude pour chaque éventualité. Une mesure de l'éventualité qui se produit réellement détruit l'interférence, mais si une mesure *n'est pas* faite, vous ne pouvez plus dire: « telle ou telle éventualité se produit cependant ».

Si vous pouviez déterminer pour chacun de vos photons s'il s'agissait d'un PCD ou PCG, et en même temps s'il était polarisé suivant x (tout cela pour le même photon), il y aurait en effet un paradoxe. Mais vous ne pouvez pas faire cela – c'est un exemple du principe d'incertitude.

Pensez-vous encore qu'il y a un « paradoxe »? Assurez-vous qu'il s'agit, en fait, d'un paradoxe concernant le comportement de la nature, en établissant une expérience imaginaire pour laquelle la théorie de la mécanique quantique prédirait des résultats incompatibles par deux raisonnements différents. Par ailleurs, le « paradoxe » n'est rien d'autre qu'un conflit entre la réalité et votre sentiment sur ce que la réalité « devrait être ».

Pensez-vous que cela *n'est pas* un « paradoxe », mais que cela reste pourtant très étrange? Là-dessus nous pouvons être d'accord. C'est ce qui rend la physique fascinante.

18-4 La matrice de rotation pour un spin quelconque

Maintenant vous pouvez voir, nous l'espérons, à quel point est importante la notion de moment cinétique dans la compréhension des processus atomiques. Jusqu'ici nous n'avons considéré que des systèmes avec des spins – ou « moment cinétique total » – zéro, un demi ou un. Il y a, bien sûr, des systèmes atomiques avec des moments angulaires plus élevés. Pour analyser ces systèmes, il nous faudrait des tableaux des amplitudes de rotation comme ceux du paragraphe 17-6. Il nous faudrait la matrice des amplitudes pour spin $\frac{3}{2}$, 2, $\frac{5}{2}$, 3, etc. Nous ne nous attacherons pas à établir complètement ces tableaux. Cependant nous voudrions vous montrer comment l'on fait, pour que vous le sachiez au cas où cela vous serait utile.

Comme nous l'avons vu précédemment, tout système de spin ou « moment cinétique total » j peut exister dans l'un ou l'autre des $(2j+1)$ états pour lesquels la composante z du moment angulaire peut avoir l'une ou l'autre des valeurs discrètes de la série j, $j-1, j-2, \ldots, -(j-1), -j$ *(all in units of $\hbar$)*. Désignant la composante z du moment cinétique de chaque état par $m\hbar$, nous pouvons définir un état particulier de moment cinétique en donnant les valeurs numériques de deux « nombres quantiques de moment cinétique » j et m. Nous pouvons représenter un tel état par le vecteur d'état $|j, m\rangle$. Dans le cas d'une particule de spin 1/2, les deux états sont alors $|1/2, 1/2\rangle$ $|1/2, -1/2\rangle$; ou encore, pour un système de spin un, et dans cette notation, les états s'écriraient $|1, +1\rangle$, $|1, 0\rangle$, $|1, -1\rangle$. Une particule de spin zéro a bien entendu pour unique état $|0, 0\rangle$.

Maintenant, nous voulons savoir ce qui se passe lorsque nous projetons l'état général $|j, m\rangle$ dans une représentation par rapport à un nouveau système d'axes, obtenu par rotation. D'abord, nous savons que j est un nombre qui caractérise *le système*, donc il ne change pas. Si nous imposons une rotation aux axes, tout ce que nous faisons c'est de fabriquer un mélange des diverses valeurs de m pour le même j. En général, il y aura une certaine amplitude pour que le système se trouve dans l'état $|j, m'\rangle$ pour le référentiel après rotation, m' étant la nouvelle composante z du moment cinétique. Ce que nous voulons, ce sont donc tous les éléments de matrice $\langle j, m'|R|j, m\rangle$ pour diverses rotations. Nous savons déjà ce qui se passe si nous faisons une rotation d'un angle ϕ autour de l'axe z. Le nouvel état est tout simplement l'ancien multiplié par $e^{im\phi}$ – il a encore la même valeur m. Ceci peut s'écrire:

$$R_z(\phi)\,|j, m\rangle = e^{im\phi}\,|j, m\rangle. \tag{18.24}$$

Ou, si vous préférez

$$\langle j, m' \mid R_z(\phi)\,|j, m\rangle = \delta_{m,m'}e^{im\phi} \tag{18.25}$$

(ou $\delta_{m,m'}$ est 1 si $m' = m$, et zéro autrement).

Pour une rotation autour d'un autre axe quelconque, il y aura un mélange de divers états m. Nous pourrions bien sûr, essayer d'établir les éléments de matrice pour une rotation arbitraire décrite par les angles d'Euler β, a et γ. Mais il nous est plus facile de nous souvenir que la plus générale de ces rotations est aussi bien le résultat des trois rotations $R_z(\gamma)$, $R_y(a)$, $R_z(\beta)$; donc, si nous connaissons les éléments de matrice pour une rotation autour de l'axe y, nous aurons tout ce qu'il nous faut.

Comment pouvons-nous trouver la matrice de rotation pour une rotation d'un angle θ autour de l'axe y, dans le cas d'une particule de spin j? Nous ne pouvons pas vous apprendre à le faire d'une manière générale (nous en savons trop peu). Nous l'avons fait pour le spin un demi par un raisonnement de symétrie compliqué. Puis nous l'avons fait pour le spin un en prenant le cas particulier d'un système de spin un qui était constitué de deux particules de spin un demi. Si vous voulez bien nous suivre, et accepter le fait que, dans le cas général, les réponses ne dépendent que du spin j et qu'elles ne dépendent pas de l'agencement des entrailles de l'objet de spin j, nous pouvons étendre l'argument du spin un à un spin arbitraire. Nous pouvons, par exemple, mijoter un système artificiel de spin 3/2 à partir de trois objets de spin 1/2. Nous pouvons même nous éviter des complications en imaginant que ce sont trois particules distinctes – comme un proton, un électron et un muon. En transformant chaque objet de spin un demi, nous pouvons voir ce qui se passe pour l'ensemble du système – en nous souvenant que, pour l'état combiné, les trois amplitudes sont multipliées. Voyons comment cela marche dans ce cas.

Supposons que nous prenions les trois objets de spin un demi, tous avec les spins « en haut »; on peut indiquer cet état par $|+++\rangle$. Si nous regardons ce système dans un référentiel tourné d'un angle ϕ autour de l'axe z, chaque plus reste un plus, mais se trouve multiplié par $e^{i\phi/2}$. Nous avons trois fois ce facteur, de sorte que

$$R_z(\phi)\,|+++\rangle = e^{i(3\phi/2)}\,|+++\rangle. \tag{18.26}$$

Évidemment, l'état $|+++\rangle$ est tout simplement ce que nous désignons par l'état $m=+3/2$, ou l'état $|3/2, +3/2\rangle$.

Si nous faisons tourner le système autour de l'axe y maintenant, chacun des objets de spin un demi aura une certaine amplitude pour être plus ou moins, et le système sera un mélange des huit combinaisons possibles $|+++\rangle$, $|++-\rangle$, $|+-+\rangle$, $|-++\rangle$, $|+--\rangle$, $|-+-\rangle$, $|--+\rangle$, $|---\rangle$. Cependant il est clair que nous pouvons les séparer en quatre lots, dont chacun correspond à une valeur particulière de m. On a d'abord $|+++\rangle$, pour lequel $m=3/2$. Ensuite il y a les trois états $|++-\rangle$, $|+-+\rangle$ et $|-++\rangle$ – chacun avec deux plus et un moins. Comme chaque objet de spin un demi a la même chance de se retrouver moins après la rotation, la contribution de chacune de ces combinaisons doit être égale. Prenons donc la combinaison

$$\frac{1}{\sqrt{3}}\,\{|++-\rangle + |+-+\rangle + |-++\rangle\} \tag{18.27}$$

avec un facteur $1/\sqrt{3}$ pour normaliser l'état. Si nous faisons tourner cet état autour de l'axe z, nous obtenons un facteur $e^{i\phi/2}$ pour chaque plus, et $e^{-i\phi/2}$ pour chaque moins. Chaque terme en (18.27) est multiplié par $e^{i\phi/2}$, il y a donc un facteur commun $e^{i\phi/2}$. Cet état correspond à l'idée que nous nous faisons d'un état $m=+1/2$; nous pouvons conclure que

$$\frac{1}{\sqrt{3}}\,\{|++-\rangle + |+-+\rangle + |-++\rangle\} = |\tfrac{3}{2},+\tfrac{1}{2}\rangle. \tag{18.28}$$

De même nous pouvons écrire

$$\frac{1}{\sqrt{3}}\,\{|+--\rangle + |-+-\rangle + |--+\rangle\} = |\tfrac{3}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle, \tag{18.29}$$

ce qui correspond à un état avec $m=-1/2$. Notez que nous prenons seulement les combinaisons *symétriques* – nous ne prenons aucune combinaison avec les signes moins. Elles correspondraient à des états de même m, mais de j différent. (C'est exactement comme le cas du spin un, où nous trouvions que $(1\sqrt{2})\{|+-\rangle + |-+\rangle\}$ était l'état $|1, 0\rangle$ mais que l'état $(1/\sqrt{2})\{|+-\rangle - |-+\rangle\}$ était l'état $|0, 0\rangle$.) Pour finir, nous avons

$$|\tfrac{3}{2},-\tfrac{3}{2}\rangle = |---\rangle. \tag{18.30}$$

Nous rassemblons nos quatre états dans le tableau 18-1.

Maintenant tout ce qu'il nous reste à faire est de prendre chaque état, de le faire tourner autour de l'axe y et de voir combien il donne de chaque autre état – en utilisant la matrice de rotation que nous connaissons

Tableau 18-1

$\lvert + + +\rangle$	$= \lvert \frac{3}{2}, +\frac{3}{2}\rangle$
$\frac{1}{\sqrt{3}}\{\lvert + + -\rangle + \lvert + - +\rangle + \lvert - + +\rangle\}$	$= \lvert \frac{3}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$
$\frac{1}{\sqrt{3}}\{\lvert + - -\rangle + \lvert - + -\rangle + \lvert - - +\rangle\}$	$= \lvert \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
$\lvert - - -\rangle$	$= \lvert \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$

pour les particules de spin un demi. Nous pouvons procéder exactement de la même manière que dans le cas du spin un au paragraphe 12-6. (Cela demande seulement un peu plus d'algèbre.) Nous suivrons fidèlement les idées du chapitre 12, nous n'aurons donc pas à reprendre toutes les explications en détail. Les états dans le système S seront représentés par $\lvert \frac{3}{2}, +\frac{3}{2}, S\rangle = \lvert + + +\rangle$, $\lvert \frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, S\rangle = (1/\sqrt{3})\{\lvert + + -\rangle + \lvert + - +\rangle + \lvert - + +\rangle\}$, et ainsi de suite. Le système T sera un système déduit de S par rotation d'un angle θ autour de l'axe y. Les états dans T seront représentés par $\lvert \frac{3}{2}, +\frac{3}{2}, T\rangle$, $\lvert \frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, T\rangle$, et ainsi de suite. Bien sûr $\lvert \frac{3}{2}, +\frac{3}{2}, T\rangle$ est identique à $\lvert +'+'+'\rangle$, où les primes se réfèrent toujours au système T. De même $\lvert \frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, T\rangle$ sera égal à $(1/\sqrt{3})\{\lvert +'+'-'\rangle + \lvert +'-'+'\rangle + \lvert -'+'+'\rangle\}$ et ainsi de suite. Chaque état $\lvert +'\rangle$ dans le référentiel T provient des deux états $\lvert +\rangle$ et $\lvert -\rangle$ dans S, par l'intermédiaire des éléments de matrice du tableau 12-4.

Quand nous avons trois particules de spin un demi, l'Eq. (12.47) se trouve remplacée par

$$\begin{aligned}\lvert + + +\rangle = {} & a^3 \lvert +'+'+'\rangle + a^2 b\{\lvert +'+'-'\rangle + \lvert +'-'+'\rangle + \lvert -'+'+'\rangle\} \\ & + ab^2\{\lvert +'-'-'\rangle + \lvert -'+'-'\rangle + \lvert -'-'+'\rangle\} \\ & + b^3 \lvert -'-'-'\rangle. \end{aligned} \tag{18.31}$$

En utilisant la transformation du tableau 12-4, nous obtenons, au lieu de (12.48), l'équation

$$\begin{aligned}\lvert \tfrac{3}{2}, +\tfrac{3}{2}, S\rangle = {} & a^3 \lvert \tfrac{3}{2}, +\tfrac{3}{2}, T\rangle + \sqrt{3}\, a^2 b \lvert \tfrac{3}{2}, +\tfrac{1}{2}, T\rangle \\ & + \sqrt{3}\, a^2 b \lvert \tfrac{3}{2}, -\tfrac{1}{2}, T\rangle + b^3 \lvert \tfrac{3}{2}, -\tfrac{3}{2}, T\rangle. \end{aligned} \tag{18.32}$$

Ceci nous donne déjà plusieurs de nos éléments de matrice $\langle jT \mid iS\rangle$. Pour obtenir l'expression pour $(3/2, 1/2, S)$ nous commençons par un état fait de deux morceaux « + » et d'un morceau « − ». Par exemple

$$\begin{aligned}\lvert + + -\rangle = {} & a^2 c \lvert +'+'+'\rangle + a^2 d \lvert +'+'-'\rangle + abc \lvert +'-'+'\rangle \\ & + bac \lvert -'+'+'\rangle + abd \lvert +'-'-'\rangle + bad \lvert -'+'-'\rangle \\ & + b^2 c \lvert -'-'+'\rangle + b^2 d \lvert -'-'-'\rangle. \end{aligned} \tag{18.33}$$

Tableau 18-2

La matrice de rotation pour une particule de spin 3/2

(Les coefficients a, b, c et d sont donnés dans le tableau 12-4.)

$\langle jT \mid iS\rangle$	$\mid \frac{3}{2},+\frac{3}{2},S\rangle$	$\mid \frac{3}{2},+\frac{1}{2},S\rangle$	$\mid \frac{3}{2},-\frac{1}{2},S\rangle$	$\mid \frac{3}{2},-\frac{3}{2},S\rangle$
$\langle \frac{3}{2},+\frac{3}{2},T \mid$	a^3	$\sqrt{3}\,a^2c$	$\sqrt{3}\,ac^2$	c^3
$\langle \frac{3}{2},+\frac{1}{2},T \mid$	$\sqrt{3}\,a^2b$	$a^2d + 2abc$	$c^2b + 2dac$	$\sqrt{3}\,c^2d$
$\langle \frac{3}{2},-\frac{1}{2},T \mid$	$\sqrt{3}\,ab^2$	$2bad + b^2c$	$2cdb + d^2a$	$\sqrt{3}\,cd^2$
$\langle \frac{3}{2},-\frac{3}{2},T \mid$	b^3	$\sqrt{3}\,b^2d$	$\sqrt{3}\,bd^2$	d^3

En ajoutant deux expressions similaires pour $\mid + - +\rangle$ et $\mid - + +\rangle$ et en divisant par $\sqrt{3}$, nous trouvons

$$\begin{aligned}\mid \tfrac{3}{2},+\tfrac{1}{2},S\rangle = {} & \sqrt{3}\,a^2c \mid \tfrac{3}{2},+\tfrac{3}{2},T\rangle \\ & +(a^2d + 2abc) \mid \tfrac{3}{2},+\tfrac{1}{2},T\rangle \\ & +(2bad + b^2c) \mid \tfrac{3}{2},-\tfrac{1}{2},T\rangle \\ & +\sqrt{3}\,b^2d \mid \tfrac{3}{2},-\tfrac{3}{2},T\rangle. \end{aligned} \tag{18.34}$$

En continuant selon ce procédé, nous trouvons tous les éléments $\langle jT \mid iS\rangle$ de la matrice de transformation, telle qu'elle est donnée par le tableau 18-2. La première colonne vient de l'Eq. (18.32); la seconde de (18.34). Les deux dernières colonnes ont été établies de la même manière.

Supposez maintenant que le référentiel T ait été tourné par rapport à S d'un angle θ autour de leurs axes y. Alors a, b, c et d ont les valeurs [voyez (12.54)] $a = d = \cos\theta/2$, et $c = -b = \sin\theta/2$. En portant ces valeurs dans le tableau 18-2, nous obtenons les formes, qui correspondent à la seconde partie du tableau 17-2, mais cette fois pour un système de spin 3/2.

Les raisonnements que nous venons de faire sont immédiatement généralisables à un système de spin quelconque j. Les états $\mid j, m\rangle$ peuvent être assemblés à partir de $2j$ particules, toutes de spin un demi. ($j + m$ d'entre elles sont dans l'état $\mid +\rangle$, et $j - m$, dans l'état $\mid -\rangle$.) On fait la somme sur tous les arrangements possibles, et on normalise l'état en le multipliant par une constante adéquate. Ceux d'entre vous qui ont l'esprit mathématique pourront peut-être montrer que le résultat est le suivant*:

$$\begin{aligned}\langle j, m' \mid R_y(\theta) \mid j, m\rangle = {} & [(j + m)!(j - m)!(j + m')!(j - m')!]^{1/2} \\ & \times \sum_k \frac{(-1)^k(\cos\theta/2)^{2j+m'-m-2k}(\sin\theta/2)^{m-m'+2k}}{(m - m' + k)!(j + m' - k)!(j - m - k)!k!}, \end{aligned} \tag{18.35}$$

où k doit prendre toutes les valeurs, qui donnent des termes ≥ 0 dans toutes les factorielles.

* Si vous voulez des détails, ils sont donnés dans un appendice à ce chapitre.

C'est vraiment une vilaine formule, mais elle peut vous servir à vérifier le tableau 17-2 pour $j = 1$ et pour établir vos propres tables pour des j plus grands. Certains éléments de matrice particuliers sont d'une importance plus grande que d'autres, ils ont reçu des noms particuliers. Par exemple les éléments de matrice pour $m = m' = 0$ et pour des valeurs entières de j sont connus sous le nom de polynômes de Legendre et sont désignés par $P_j(\cos\theta)$:

$$\langle j, 0 \mid R_y(\theta) \mid j, 0\rangle = P_j(\cos\theta). \tag{18.36}$$

Les premiers de ces polynômes sont:

$$P_0(\cos\theta) = 1, \tag{18.37}$$

$$P_1(\cos\theta) = \cos\theta, \tag{18.38}$$

$$P_2(\cos\theta) = \tfrac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1), \tag{18.39}$$

$$P_3(\cos\theta) = \tfrac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta). \tag{18.40}$$

18-5 La mesure d'un spin nucléaire

Nous aimerions vous montrer un exemple d'application des coefficients que nous venons de décrire. Cet exemple concerne une récente et intéressante expérience que vous serez maintenant capables de comprendre. Des physiciens voulaient trouver le spin d'un certain état excité du noyau de Ne^{20}. Dans ce but ils ont bombardé une cible de carbone avec un faisceau d'ions de carbone accélérés, produisant ainsi l'état excité désiré de Ne^{20} – appelé Ne^{20*} – dans la réaction

$$C^{12} + C^{12} \rightarrow Ne^{20*} + \alpha_1,$$

où α_1 est la particule α, ou He^4. Parmi les états excités du Ne^{20} produits de cette façon, plusieurs sont instables et se désintègrent suivant la réaction

$$Ne^{20*} \rightarrow O^{16} + \alpha_2.$$

Il y a donc expérimentalement deux particules α émises dans la réaction. Nous les désignons par α_1 et α_2; comme elles sont émises avec des énergies différentes, nous pouvons les distinguer l'une de l'autre. D'ailleurs, en sélectionnant une énergie particulière pour α_1, nous pouvons sélectionner un état excité particulier du Ne^{20}.

L'expérience était montée comme indiqué dans la Fig. 18-9. Un faisceau d'ions de carbonne de 16 Mev était envoyé sur une feuille mince de carbone. La première particule α était comptée dans un détecteur de type jonction à silicon diffusé, marqué α_1 – réglé de manière à accepter les particules α de l'énergie voulue et se déplaçant vers l'avant (par rapport à la direction du faisceau C^{12} incident). On recueillait la seconde particule α dans un compteur α_2 sous l'angle θ par rapport à α_1. On mesurait alors en fonction de l'angle θ le taux de comptage des signaux en coïncidence de α_1 et α_2.

L'idée de l'expérience est la suivante. Il faut d'abord savoir que les spins de C^{12}, O^{16}, et de la particule α sont tous zéro. Si nous définissons comme

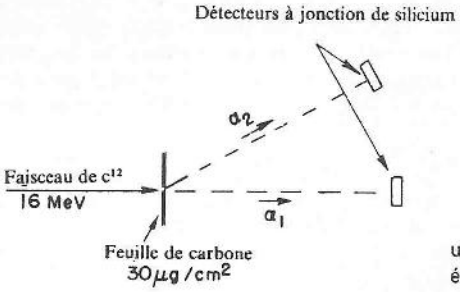


Fig. 18-9. Le dispositif expérimental utilisé pour déterminer le spin de certains états de Ne^{20}.

direction z la direction initiale de propagation du C^{12}, nous savons alors que le Ne^{20*} doit avoir un moment cinétique zéro par rapport à l'axe z. Aucune des autres particules n'a de spin; le C^{12} arrive le long de l'axe z et l'α_1 s'en va le long de l'axe z, ils ne peuvent donc avoir aucun moment cinétique suivant cet axe. Ainsi, quel que soit le spin j du Ne^{20*}, nous savons qu'il se trouve dans l'état $|j, 0\rangle$. Maintenant que va-t-il se passer lorsque le Ne^{20*} va se désintégrer en un O^{16} et la seconde particule α? Eh bien, la particule α entre dans le compteur α_2 et, pour conserver l'impulsion, O^{16} doit partir dans la direction opposée*. *Suivant le nouvel axe* le long de α_2, il ne peut pas y avoir de composante du moment cinétique. L'état final a un moment cinétique zéro par rapport au nouvel axe, le Ne^{20*} ne peut donc se désintégrer selon cette direction qu'à la seule condition d'avoir une certaine amplitude pour que m' soit égal à zéro, m' étant le nombre quantique de la composante du moment cinétique par rapport au nouvel axe. En fait, la probabilité pour observer α_2 sous l'angle θ est exactement le carré de l'amplitude (ou élément de matrice)

$$\langle j, 0 \mid R_y(\theta) \mid j, 0\rangle. \tag{18.41}$$

Pour trouver le spin de l'état du Ne^{20*} en question, on a porté en fonction de l'angle, l'intensité de la seconde particule, et l'on a alors comparé avec les courbes théoriques pour diverses valeurs de j. Comme nous l'avons dit au paragraphe précédent, les amplitudes $\langle j, 0 \mid R_y(\theta) \mid j, 0\rangle$ sont simplement les fonctions P_j (cos θ). Les distributions angulaires possibles sont donc les courbes $[P_j (\cos \theta)]^2$. Les résultats expérimentaux sont montrés dans la Fig. 18-10 pour deux des états excités. Vous pouvez voir que la distribution angulaire pour l'état à 5,80 Mev s'ajuste très bien avec la courbe $[P_1 (\cos \theta)^2]$, il s'agit donc d'un état de spin un. Par contre les données pour l'état à 5,63 Mev sont tout à fait différentes; elles s'ajustent avec la courbe $[P_3 (\cos \theta)^2]$. L'état a un spin 3.

Par cette expérience, nous avons pu trouver les moments cinétiques de deux des états excités du Ne^{20*}. On peut alors utiliser cette information pour essayer de comprendre quelle est la configuration des protons et neutrons à l'intérieur de ce noyau – une information de plus au sujet de ces mystérieuses forces nucléaires.

---

* Nous pouvons négliger le recul donné au Ne^{20*} dans la première collision. Ou mieux encore, nous pouvons calculer ce qu'est ce recul et faire une correction en conséquence.

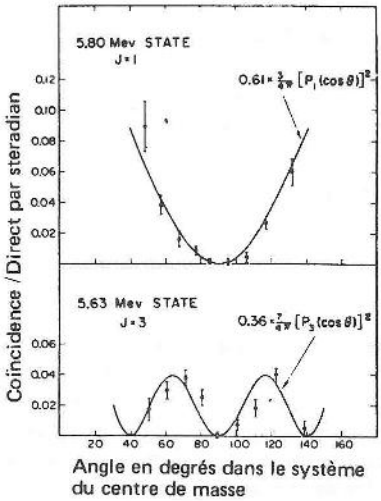


Fig. 18-10. Résultats expérimentaux sur les distributions angulaires des particules α provenant de deux états excités de Ne^{20}, produits dans le dispositif de la Fig. 18-9. [Tiré de J. A. Kuehner, *Physical Review*, Vol. 125, p. 1653, 1962.]

18-6 Composition des moments cinétiques

Lorsque nous avons étudié la structure hyperfine de l'atome d'hydrogène au chapitre 12, nous avons dû résoudre le problème des niveaux internes d'un système composé de deux particules – l'électron et le proton – chacune de spin un demi. Nous avons trouvé que les quatre états de spin possibles d'un tel système pouvaient être rassemblés en deux groupes – un groupe ayant une même énergie et apparaissant vis-à-vis du monde extérieur comme une particule de spin un, puis, à part, un état se comportant comme une particule de spin zéro. Autrement dit, en mettant ensemble deux particules de spin un demi, on peut former un système dont le « spin total » est un ou zéro. Dans ce paragraphe, nous voulons discuter, en termes plus généraux, des états de spin d'un système formé de deux particules de spin arbitraire. C'est encore un problème important, pour les moments cinétiques des systèmes quantiques.

Commençons par récrire les résultats du chapitre 12 sur l'atome d'hydrogène, sous une forme qui puisse plus aisément s'étendre au cas plus général. Nous avions d'abord deux particules que nous appellerons maintenant particule a (l'électron) et particule b (le proton). La particule a avait le spin j_a $(= 1/2)$ et sa composante z de moment cinétique pouvait prendre l'une de plusieurs valeurs (en fait deux, à savoir $m_a = +1/2$ ou $m_a = -1/2$). De même l'état de spin de la particule b est décrit par son spin j_b et sa composante z de moment cinétique m_b. Diverses combinaisons des états de spin des deux particules pouvaient être formées. Par exemple, nous pouvions avoir la particule a avec $m_a = 1/2$ et la particule b avec $m_b = -1/2$, pour former un état $|a, +1/2; b, -1/2\rangle$. De manière générale, les états que l'on associait ainsi, formaient un système dont J, le « spin du système » ou le « spin total » ou le « moment cinétique total », pouvait être un ou zéro. Et le système pouvait avoir une composante z du moment angulaire, M, de valeur $+1$, 0 ou -1 lorsque $J = 1$, ou bien 0 lorsque $J = 0$. Dans ce nouveau langage, on peut récrire les formules (12.41) et (12.42) comme indiqué dans le tableau 18-3.

Tableau 18-3

Composition des moments cinétiques pour deux particules de spin 1/2 ($j_a = 1/2, j_b = 1/2$)

$\lvert J = 1, M = +1\rangle$	$= \lvert a,+\frac{1}{2}; b,+\frac{1}{2}\rangle$
$\lvert J = 1, M = 0\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{2}}\{\lvert a,+\frac{1}{2}; b,-\frac{1}{2}\rangle + \lvert a,-\frac{1}{2}; b,+\frac{1}{2}\rangle\}$
$\lvert J = 1, M = -1\rangle$	$= \lvert a,-\frac{1}{2}; b,-\frac{1}{2}\rangle$
$\lvert J = 0, M = 0\rangle$	$= \frac{1}{\sqrt{2}}\{\lvert a,+\frac{1}{2}; b,-\frac{1}{2}\rangle - \lvert a,-\frac{1}{2}; b,+\frac{1}{2}\rangle\}$

La colonne de gauche du tableau décrit l'état composé en termes de son moment angulaire total, J et de sa composante z, M. La colonne de droite montre comment sont construits ces états, en termes des valeurs de m des deux particules a et b.

Nous voulons maintenant généraliser ce résultat à des états construits de deux objets a et b de spins arbitraires j_a et j_b. Pour commencer nous allons considérer un exemple pour lequel $j_a = 1/2$ et $j_b = 1$; il s'agit de l'atome de deutérium dans lequel la particule a est un électron (e) et la particule b est le noyau – un deutéron (d). Nous voulons discuter des états hyperfins du deutérium – juste comme nous l'avons fait pour l'hydrogène. Comme le deutéron a trois états possibles, $m_b = m_d = +1, 0, -1$, et l'électron en a deux, $m_a = m_e = +1/2, -1/2$, il y a *six* états possibles qui s'écrivent comme suit (avec la notation $\lvert e, m_e; d, m_d\rangle$):

$$\begin{aligned}
&\lvert e,+\tfrac{1}{2}; d,+1\rangle,\\
&\lvert e,+\tfrac{1}{2}; d,0\rangle; \lvert e,-\tfrac{1}{2}; d,+1\rangle,\\
&\lvert e,+\tfrac{1}{2}; d,-1\rangle; \lvert e,-\tfrac{1}{2}; d,0\rangle,\\
&\lvert e,-\tfrac{1}{2}; d,-1\rangle.
\end{aligned} \tag{18.42}$$

Vous remarquerez que nous avons groupé les états suivant les valeurs – dans l'ordre décroissant – de la somme de m_e et m_d.

Nous nous demandons maintenant: qu'arrive-t-il à ces états si nous faisons une projection dans un système de coordonnées différent? Si le nouveau système s'obtient simplement par une rotation d'angle ϕ autour de l'axe z, alors l'état $\lvert e, m_e; d, m_d\rangle$ se trouve être multiplié par

$$e^{im_e\phi}e^{im_d\phi} = e^{i(m_e+m_d)\phi}. \tag{18.43}$$

(On peut concevoir cet état comme le produit $\lvert e, m_e\rangle \lvert d, m_d\rangle$, et chaque vecteur d'état contribue indépendamment par son propre facteur exponentiel.) Le facteur (18.43) est de la forme $e^{iM\phi}$,

l'état $|\mathrm{e}, m_\mathrm{e}; \mathrm{d}, m_\mathrm{d}\rangle$ a donc une composante z de moment angulaire égale à

$$M = m_\mathrm{e} + m_\mathrm{d}. \tag{18.44}$$

La composante z du moment angulaire total est la somme des composantes z des moments angulaires des parties.

Par conséquent, dans la liste (18.42), l'état situé tout en haut a $M = +3/2$, les deux états en seconde ligne ont $M = +1/2$, les deux suivants ont $M = -1/2$, et le dernier état a $M = -3/2$. Nous voyons immédiatement qu'il y a une possibilité pour que le système composé ait 3/2 pour spin J (ou moment angulaire total); ceci impliquera quatre états ayant respectivement $M = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$.

Il n'y a qu'un seul candidat pour $M = 3/2$; ainsi nous savons déjà que

$$|J = \tfrac{3}{2}, M = +\tfrac{3}{2}\rangle = |\mathrm{e},+\tfrac{1}{2}; \mathrm{d}, +1\rangle. \tag{18.45}$$

Mais quel est l'état $|J = 3/2, M = 1/2\rangle$? Nous avons deux candidats sur la seconde ligne de (18.42) et, d'ailleurs, toute combinaison linéaire de ceux-ci aurait encore $M = 1/2$. Ainsi, d'une manière générale, nous devons nous attendre à trouver que

$$|J = \tfrac{3}{2}, M = +\tfrac{1}{2}\rangle = \alpha\,|\mathrm{e},+\tfrac{1}{2}; \mathrm{d},0\rangle + \beta\,|\mathrm{e},-\tfrac{1}{2}; \mathrm{d},+1\rangle, \tag{18.46}$$

où α et β sont deux nombres. On les appelle les *coefficients de Clebsch-Gordon*. Notre problème est maintenant de trouver ce qu'ils valent.

Il nous sera facile de trouver cela, si tout simplement nous nous souvenons que le deutéron est constitué d'un neutron et d'un proton; et si nous écrivons de façon plus explicite les états du deutéron en utilisant les règles du tableau 18-3. Si nous faisons cela, les états énumérés en (18.42) prennent la forme donnée par le tableau 18-4.

Nous voulons former les quatre états de $J = 3/2$, en utilisant les états qui figurent dans la table. Mais nous savons déjà la réponse: en effet, dans le tableau 18-1, nous avons des états de spin 3/2 formés de trois particules de spin 1/2. Le premier état dans le tableau 18-1 est $|J = 3/2, M = +3/2\rangle$ et c'est $|+++\rangle$ qui est – selon notre notation actuelle –, identique à $|\mathrm{e}, +1/2; \mathrm{n}, +1/2; \mathrm{p}, +1/2\rangle$, identique aussi au premier état du tableau 18-4. Mais cet état est encore identique à celui qui est en tête de la liste (18.42) ce qui confirme notre assertion (18.45). La seconde ligne du tableau 18-1 – transformée selon notre notation actuelle – consiste à dire que

$$\begin{aligned}|J = \tfrac{3}{2}; M = +\tfrac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\,\{&|\mathrm{e},+\tfrac{1}{2}; \mathrm{n},+\tfrac{1}{2}; \mathrm{p},-\tfrac{1}{2}\rangle \\ &+ |\mathrm{e},+\tfrac{1}{2}; \mathrm{n},-\tfrac{1}{2}; \mathrm{p},+\tfrac{1}{2}\rangle + |\mathrm{e},-\tfrac{1}{2}; \mathrm{n},+\tfrac{1}{2}; \mathrm{p},+\tfrac{1}{2}\rangle\}.\end{aligned} \tag{18.47}$$

Il est clair que le terme de droite peut être construit à partir des deux quantités en seconde ligne du tableau 18-4; il suffit de prendre $\sqrt{2/3}$ de la première avec $\sqrt{1/3}$ de la seconde. Autrement dit, l'Eq. (18.47) est équivalente à

$$|J = \tfrac{3}{2}, M = \tfrac{1}{2}\rangle = \sqrt{2/3}\,|\mathrm{e},+\tfrac{1}{2}; \mathrm{d},0\rangle + \sqrt{1/3}\,|\mathrm{e},-\tfrac{1}{2}; \mathrm{d},1\rangle. \tag{18.48}$$

Nous avons trouvé les deux coefficients de Clebsch-Gordon α et β de l'Eq. (18.46):

$$\alpha = \sqrt{2/3}, \qquad \beta = \sqrt{1/3}. \tag{18.49}$$

Tableau 18-4

États de moment cinétique pour un atome de deutérium

$m = \frac{3}{2}$
$\lvert e,+\frac{1}{2}; d,+1\rangle = \lvert e,+\frac{1}{2}; n,+\frac{1}{2}; p,+\frac{1}{2}\rangle$
$m = \frac{1}{2}$
$\lvert e,+\frac{1}{2}; d,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\lvert e,+\frac{1}{2}; n,+\frac{1}{2}; p,-\frac{1}{2}\rangle + \lvert e,+\frac{1}{2}; n,-\frac{1}{2}; p,+\frac{1}{2}\rangle\}$
$\lvert e,-\frac{1}{2}; d,+1\rangle = \lvert e,-\frac{1}{2}; n,+\frac{1}{2}; p,+\frac{1}{2}\rangle$
$m = -\frac{1}{2}$
$\lvert e,+\frac{1}{2}; d,-1\rangle = \lvert e,+\frac{1}{2}; n,-\frac{1}{2}; p,-\frac{1}{2}\rangle$
$\lvert e,-\frac{1}{2}; d,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\lvert e,-\frac{1}{2}; n,+\frac{1}{2}; p,-\frac{1}{2}\rangle + \lvert e,-\frac{1}{2}; n,-\frac{1}{2}; p,+\frac{1}{2}\rangle\}$
$m = -\frac{3}{2}$
$\lvert e,-\frac{1}{2}; d,-1\rangle = \lvert e,-\frac{1}{2}; n,-\frac{1}{2}; p,-\frac{1}{2}\rangle$

En suivant la même procédure, nous pouvons trouver que

$$\lvert J = \tfrac{3}{2}, M = -\tfrac{1}{2}\rangle = \sqrt{1/3}\,\lvert e,+\tfrac{1}{2}; d,-1\rangle + \sqrt{2/3}\,\lvert e,-\tfrac{1}{2}; d,0\rangle. \tag{18.50}$$

Et aussi, bien sûr

$$\lvert J = \tfrac{3}{2}, M = -\tfrac{3}{2}\rangle = \lvert e,-\tfrac{1}{2}; d,-1\rangle. \tag{18.51}$$

Telles sont les règles pour composer un spin 1 et un spin 1/2 en un J total égal à 3/2. Nous rassemblons (18.45), (18.48) et (18.50) dans le tableau 18-5.

Tableau 18-5

Les états $J = 3/2$ de l'atome de deutérium

$\lvert J = \frac{3}{2}, M = +\frac{3}{2}\rangle = \lvert e,+\frac{1}{2}; d,+1\rangle$
$\lvert J = \frac{3}{2}, M = +\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{2/3}\,\lvert e,+\frac{1}{2}; d,0\rangle + \sqrt{1/3}\,\lvert e,-\frac{1}{2}; d,1\rangle$
$\lvert J = \frac{3}{2}, M = -\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{1/3}\,\lvert e,+\frac{1}{2}; d,-1\rangle + \sqrt{2/3}\,\lvert e,-\frac{1}{2}; d,0\rangle$
$\lvert J = \frac{3}{2}, M = -\frac{3}{2}\rangle = \lvert e,-\frac{1}{2}; d,-1\rangle$

Mais, nous avons ici quatre états seulement, alors que le système considéré a six états possibles. Des deux états en deuxième ligne de (18.42) nous avons seulement utilisé une combinaison linéaire pour former $|J=3/2, M=+1/2\rangle$. Il y a une autre combinaison linéaire, orthogonale à celle que nous avons prise et pour laquelle on a aussi $M=+1/2$; il s'agit de

$$\sqrt{1/3}\,|\,\mathrm{e},+\tfrac{1}{2};\mathrm{d},0\rangle - \sqrt{2/3}\,|\,\mathrm{e},-\tfrac{1}{2};\mathrm{d},+1\rangle. \tag{18.52}$$

De même, les deux états en troisième ligne de (18.42) peuvent être combinés de manière à donner deux états orthogonaux, chacun avec $M=-1/2$. L'état orthogonal à (18.52) s'écrit

$$\sqrt{2/3}\,|\,\mathrm{e},+\tfrac{1}{2};\mathrm{d},-1\rangle - \sqrt{1/3}\,|\,\mathrm{e},-\tfrac{1}{2};\mathrm{d},0\rangle. \tag{18.53}$$

Ce sont les deux états qui nous restent. Ils ont $M=m_{\mathrm{e}}+m_{\mathrm{d}}=\pm 1/2$. Ce sont certainement les deux états correspondant à $J=1/2$. Nous avons donc

$$\begin{aligned}
|J=\tfrac{1}{2}, M=\tfrac{1}{2}\rangle &= \sqrt{1/3}\,|\,\mathrm{e},+\tfrac{1}{2};\mathrm{d},0\rangle - \sqrt{2/3}\,|\,\mathrm{e},-\tfrac{1}{2};\mathrm{d},+1\rangle,\\
|J=\tfrac{1}{2}, M=-\tfrac{1}{2}\rangle &= \sqrt{2/3}\,|\,\mathrm{e},+\tfrac{1}{2};\mathrm{d},-1\rangle - \sqrt{1/3}\,|\,\mathrm{e},-\tfrac{1}{2};\mathrm{d},0\rangle.
\end{aligned} \tag{18.54}$$

Nous pouvons vérifier qu'en effet ces deux états se comportent bien comme les états d'un objet de spin un demi; nous le ferons en écrivant explicitement les contributions du deutéron en termes des états du proton et du neutron – faisant usage du tableau 18-3. Le premier état en (18.53) est alors

$$\begin{aligned}
\sqrt{1/6}\{|\,\mathrm{e},+\tfrac{1}{2};\mathrm{n},+\tfrac{1}{2};\mathrm{p},-\tfrac{1}{2}\rangle + |\,\mathrm{e},+\tfrac{1}{2};\mathrm{n},-\tfrac{1}{2};\mathrm{p},+\tfrac{1}{2}\rangle\}\\
- \sqrt{2/3}\,|\,\mathrm{e},-\tfrac{1}{2};\mathrm{n},+\tfrac{1}{2};\mathrm{p},+\tfrac{1}{2}\rangle,
\end{aligned} \tag{18.55}$$

ce qui peut aussi s'écrire

$$\begin{aligned}
&\sqrt{1/3}\,[\sqrt{1/2}\,\{|\,\mathrm{e},+\tfrac{1}{2};\mathrm{n},+\tfrac{1}{2};\mathrm{p},-\tfrac{1}{2}\rangle - |\,\mathrm{e},-\tfrac{1}{2};\mathrm{n},+\tfrac{1}{2};\mathrm{p},+\tfrac{1}{2}\rangle\}\\
&+ \sqrt{1/2}\,\{|\,\mathrm{e},+\tfrac{1}{2};\mathrm{n},-\tfrac{1}{2};\mathrm{p},+\tfrac{1}{2}\rangle - |\,\mathrm{e},-\tfrac{1}{2};\mathrm{n},+\tfrac{1}{2};\mathrm{p},+\tfrac{1}{2}\rangle\}\,].
\end{aligned} \tag{18.56}$$

Maintenant regardez les termes de la première accolade et considérez dans leur ensemble le e et le p. Ensemble ils forment un état de spin zéro (voyez la ligne du bas du tableau 18-3), ils n'ont aucune contribution au moment angulaire. Il ne reste que le neutron; toute la première accolade de (18.56) se comporte donc dans une rotation comme un neutron, c'est-à-dire comme un état avec $J=1/2$, $M=+1/2$. Refaisant le même raisonnement, nous voyons que, dans la seconde accolade de (18.56), l'électron et le neutron font équipe pour produire un moment angulaire zéro et que seule subsiste la contribution du proton – avec $m_{\mathrm{p}}=1/2$ –. Les termes de l'accolade se comportent comme un objet avec $J=1/2$, $M=+1/2$. Ainsi la totalité de (18.56) se transforme comme $|J=+1/2, M=+1/2\rangle$; c'est ce qu'il fallait. L'état $M=-1/2$ qui va correspondre à (18.57), peut s'écrire ainsi (en échangeant

les bons + 1/2 en − 1/2)

$$\sqrt{1/3}\,[\sqrt{1/2}\ \{|\,\mathrm{e},+\tfrac{1}{2};\,\mathrm{n},-\tfrac{1}{2};\,\mathrm{p},-\tfrac{1}{2}\rangle - |\,\mathrm{e},-\tfrac{1}{2};\,\mathrm{n},-\tfrac{1}{2};\,\mathrm{p},+\tfrac{1}{2}\rangle\}$$
$$+\ \sqrt{1/2}\ \{|\,\mathrm{e},+\tfrac{1}{2};\,\mathrm{n},-\tfrac{1}{2};\,\mathrm{p},-\tfrac{1}{2}\rangle - |\,\mathrm{e},-\tfrac{1}{2};\,\mathrm{n},+\tfrac{1}{2};\,\mathrm{p},-\tfrac{1}{2}\rangle\}\,]\cdot \qquad (18.57)$$

Vous pouvez facilement contrôler que cette expression est égale à la seconde ligne de (18.54) comme cela devrait l'être si les deux termes de cette paire sont les deux états d'un système à spin un demi. Ainsi nos résultats sont vérifiés. Un deutéron et un électron peuvent exister en six états de spin, quatre de ceux-ci se comportent comme les états d'un objet de spin 3/2 (tableau 18-5) et les deux autres comme un objet de spin un demi (18.54).

Les résultats du tableau 18-5 et de l'Eq. (18.54) sont obtenus en se servant du fait que le deutéron est constitué d'un neutron et d'un proton. La vérité de l'affirmation contenue dans les équations ne dépend pas de cette circonstance spéciale. Pour un quelconque objet de spin un, accompagné d'un quelconque objet de spin un demi, les lois de composition (et les coefficients) sont les mêmes. L'ensemble des équations du tableau 18-5 signifie que, si les coordonnées effectuent une rotation par exemple autour de l'axe y – de telle sorte que les états de la particule de spin un demi et ceux de la particule de spin un se transforment selon le tableau 18-1 et le tableau 18-2 – les combinaisons linéaires à droite se transformeront de la manière caractéristique à un objet de spin 3/2. Sous cette même rotation, les états de (18.54) se transformeront comme les états d'un objet de spin un demi. Ces résultats ne dépendent que des propriétés de rotation (c'est-à-dire des états de spin) des deux particules initiales; ils ne dépendent en aucune manière de l'origine de leurs moments cinétiques. Si nous y avons fait appel, ce n'a été que pour établir les formules à partir d'un cas particulier, dans lequel l'une des parties prenantes est elle-même constituée de deux particules de spin un demi formant un état symétrique. Nous avons rassemblé tous nos résultats dans le tableau 18-6 après avoir changé les notations « e », et « d » en « a », et « b », pour souligner la généralité des conclusions.

Supposez que nous voulions établir de manière générale les états que peuvent former deux objets de spins arbitraires que l'on associe. Disons que l'un a le spin j_a (sa

Tableau 18-6

Composition d'une particule de spin un demi ($j_a = \frac{1}{2}$) et d'une particule de spin un ($j_b = 1$)

$\lvert J = \frac{3}{2}, M = \frac{3}{2}\rangle$	$= \lvert a,+\frac{1}{2}; b,+1\rangle$
$\lvert J = \frac{3}{2}, M = \frac{1}{2}\rangle$	$= \sqrt{2/3}\,\lvert a,+\frac{1}{2}; b,0\rangle + \sqrt{1/3}\,\lvert a,-\frac{1}{2}; b,+1\rangle$
$\lvert J = \frac{3}{2}, M = -\frac{1}{2}\rangle$	$= \sqrt{1/3}\,\lvert a,+\frac{1}{2}; b,-1\rangle + \sqrt{2/3}\,\lvert a,-\frac{1}{2}; b,0\rangle$
$\lvert J = \frac{3}{2}, M = -\frac{3}{2}\rangle$	$= \lvert a,-\frac{1}{2}; b,-1\rangle$
$\lvert J = \frac{1}{2}, M = +\frac{1}{2}\rangle$	$= \sqrt{1/3}\,\lvert a,+\frac{1}{2}; b,0\rangle - \sqrt{2/3}\,\lvert a,-\frac{1}{2}; b,+1\rangle$
$\lvert J = \frac{1}{2}, M = -\frac{1}{2}\rangle$	$= \sqrt{2/3}\,\lvert a,+\frac{1}{2}; b,-1\rangle - \sqrt{1/3}\,\lvert a,-\frac{1}{2}; b,0\rangle$

composante z m_a peut donc prendre $2j_a+1$ valeurs allant de $-j_a$ à $+j_a$) et que l'autre a le spin j_b (sa composante z m_b couvrant les valeurs de $-j_b$ à $+j_b$). Les états composés sont $|a, m_a; b, m_a\rangle$ et il y en a $(2j_a+1)(2j_b+1)$ tous différents. Maintenant quels états de spin total J peut-on trouver?

La composante totale M du moment cinétique est égale à m_a+m_b et les états peuvent être tous classés selon la valeur de M [comme en (18.42).] Le plus grand M est unique; il correspond à $m_a=j_a$ et $m_b=j_b$ et c'est donc tout simplement j_a+j_b. Cela implique que le plus grand spin total J est égal à la somme j_a+j_b:

$$J = (M)_{\max} = j_a + j_b.$$

Pour la première valeur de M en-dessous de $(M)_{\max}$, il y a deux états (soit m_a soit m_b valent une unité de moins que leur maximum). Ils doivent contribuer pour un état à la série associée à $J=j_a+j_b$ et l'autre état appartiendra à une nouvelle série avec $J=j_a+j_b-1$. On peut construire la valeur suivante de M – la troisième à partir du haut de la liste – de *trois* manières différentes. (Soit avec $m_a=j_a-2$, $m_b=j_b$; soit $m_a=j_a-1$, $m_b=j_b-1$; soit $m_a=j_a$, $m_b=j_b-2$.) Deux d'entre eux appartiennent aux groupes déjà cités; le troisième nous dit que des états de $J=j_a+j_b-2$ doivent aussi être inclus. Ce raisonnement continue ainsi jusqu'à ce qu'on ne puisse plus descendre d'un niveau supplémentaire dans l'un ou l'autre des m pour former de nouveaux états.

Soit j_b le plus petit de j_a et j_b (s'ils sont égaux, prenez n'importe lequel); $2j_b$ valeurs de J seulement sont alors nécessaires – parcourant un à un tous les entiers depuis j_a+j_b jusqu'à j_a-j_b. Autrement dit, lorsque deux objets de spin j_a et j_b sont associés, le système peut avoir un moment cinétique total J égal à l'une quelconque des valeurs

$$J = \begin{cases} j_a + j_b \\ j_a + j_b - 1 \\ j_a + j_b - 2 \\ \vdots \\ |j_a - j_b|. \end{cases} \tag{18.58}$$

(En écrivant $|j_a-j_b|$ au lieu de j_a-j_b on peut éviter l'exigence supplémentaire $j_a \geq j_b$.)

Pour *chacune* des ces valeurs de J, il y a $2J+1$ états ayant des valeurs de M différentes – M allant de $+J$ à $-J$. Chacun de ces états est constitué de combinaisons linéaires des états originaux $|a, m_a; b, m_b\rangle$ avec des facteurs appropriés – ce sont les coefficients de Clebsch-Gordon relatifs à chaque terme. On peut considérer que ces coefficients définissent la «quantité» de l'état $|j, m_a; j, m_b\rangle$ qui contribue à l'état $|J, M\rangle$. Chacun des coefficients de Clebsch-Gordon a donc, si vous voulez, *six* indices repérant sa position dans les formules comme celles des tableaux 18-3 et 18-6. Ainsi, en désignant ces coefficients par $C(J, M; j_a, m_a; j_b, m_b)$, nous pourrions exprimer l'égalité en seconde ligne du tableau 18-6 écrivant

$$C(\tfrac{3}{2},+\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}; 1,0) = \sqrt{2/3},$$

$$C(\tfrac{3}{2},+\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}; 1,+1) = \sqrt{1/3}.$$

Nous ne calculerons pas ici les coefficients pour d'autres cas particuliers*. Mais vous pourrez trouver des tableaux dans de nombreux livres. Vous voudrez peut-être essayer de traiter par vous-mêmes un autre cas particulier. Le prochain cas à traiter concernerait la composition de deux particules de spin un. Nous donnons uniquement le résultat final dans le tableau 18-7.

Ces lois de composition des moments cinétiques sont très importantes en physique des particules – elles y ont d'innombrables applications. Malheureusement nous n'avons pas le temps de considérer ici d'autres exemples.

Tableau 18-7

Composition de deux particules de spin un ($j_a = 1, j_b = 1$)

$\lvert J = 2, M = +2\rangle = \lvert a,+1; b,+1\rangle$
$\lvert J = 2, M = +1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\lvert a,+1; b,0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\lvert a,0; b,+1\rangle$
$\lvert J = 2, M = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}\lvert a,+1; b,-1\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}\lvert a,-1; b,+1\rangle + \frac{2}{\sqrt{6}}\lvert a,0; b,0\rangle$
$\lvert J = 2, M = -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\lvert a,0; b,-1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\lvert a,-1; b,0\rangle$
$\lvert J = 2, M = -2\rangle = \lvert a,-1; b,-1\rangle$
$\lvert J = 1, M = +1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\lvert a,+1; b,0\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\lvert a,0; b,+1\rangle$
$\lvert J = 1, M = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\lvert a,+1; b,-1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\lvert a,-1; b,+1\rangle$
$\lvert J = 1, M = -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\lvert a,0; b,-1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\lvert a,-1; b,0\rangle$
$\lvert J = 0, M = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\{\lvert a,+1; b,-1\rangle + \lvert a,-1; b,+1\rangle - \lvert a,0; b,0\rangle\}$

Addendum 1. Calcul de la matrice de rotation**

Pour ceux qui aimeraient connaître les détails, nous établirons ici la matrice générale de rotation pour un système de spin (ou moment cinétique total) j. Traiter le cas général n'est à vrai dire pas très important; une fois que l'on sait de quoi il retourne, on peut ensuite trouver

* Une grande partie du travail est faite, maintenant que nous avons la matrice générale de rotation (Eq. 18.35).

** Le contenu de cet appendice était initialement incoporé au cours. Nous pensons maintenant qu'il n'est pas nécessaire d'inclure un traitement aussi détaillé du cas général.

les résultats généraux dans des tableaux, dans de nombreux livres. D'un autre côté, après être arrivés aussi loin, vous pourriez avoir plaisir à vous convaincre qu'en effet vous pouvez comprendre même les formules très compliquées de mécanique quantique qui interviennent, telles l'Eq. (18.35), dans la description du moment cinétique.

Nous étendons le raisonnement du paragraphe 18-4 à un système de spin j, système que nous considérons comme constitué de $2j$ objets de spin un demi. L'état avec $m=j$ serait $|+++\ldots+\rangle$ (avec j signes $+$). Pour $m=j-1$, il y aura $2j$ termes de type $|++\ldots++-\rangle$, $|++\ldots+-+\rangle$, et ainsi de suite. Considérons le cas général pour lequel il y a r signes plus et s moins – avec $r+s=2j$. Sous une rotation autour de l'axe z, chacun des plus contribuera par $e^{+i\phi/2}$. Le résultat est un changement de phase de $i(r/2-s/2)\phi$. Vous voyez que

$$m = \frac{r-s}{2}. \tag{18.59}$$

De même que pour $J=3/2$, chaque état avec une valeur définie de m doit être la combinaison linéaire, avec des signes plus, de tous les états ayant même r et même s – donc des états correspondant à tous les arrangements possibles obtenus à partir de r plus et de s moins. De tels arrangements – nous supposons que vous le savez – sont au nombre de $(r+s)!/r!s!$ Pour normaliser chaque état, il nous faudrait diviser la somme par la racine carrée de ce nombre. Nous pouvons écrire

$$\left[\frac{(r+s)!}{r!s!}\right]^{-1/2} \{|\underbrace{+++\cdots++}_{r}\underbrace{---\cdots--}_{s}\rangle$$

$$+\,(\text{tous les réarrangements de l'ordre}) \quad = |\,j, m\rangle \tag{18.60}$$

avec

$$j = \frac{r+s}{2}, \qquad m = \frac{r-s}{2}. \tag{18.61}$$

Nous nous faciliterons la tâche, en changeant une fois encore de notation. Maintenant que nous avons défini les états par l'Eq. (18.60), les deux nombres r et s définissent un état tout aussi bien que j et m. Nous suivrons plus facilement les choses, en écrivant

$$|\,j, m\rangle = |\,{}^{r}_{s}\rangle, \tag{18.62}$$

où, d'après

$$r = j + m, \qquad s = j - m.$$

Nous voudrions ensuite récrire l'Eq. (18.60) avec une nouvelle *notation spéciale*

$$|\,j, m\rangle = |\,{}^{r}_{s}\rangle = \left[\frac{(r+s)!}{r!s!}\right]^{+1/2} \{|+\rangle^r\,|-\rangle^s\}_{\text{perm}}. \tag{18.63}$$

Notez que nous avons changé en *plus* 1/2 l'exposant du facteur placé en tête. La raison en est que, à l'intérieur de l'accolade, il y a exactement $N=(r+s)!/r!s!$ termes. En comparant (18.63) avec (18.60) on voit clairement que

$$\{|+\rangle^r\,|-\rangle^s\}_{\text{perm}}$$

est tout simplement une écriture abrégée de

$$\frac{\{+ + \ldots - -\rangle + \text{ tous les réarrangements}\}}{N},$$

où N est le nombre des termes différents dans l'accolade. Si cette notation est pratique, c'est qu'à chaque rotation que nous faisons, tous les signes « plus » contribuent par un même facteur, lequel facteur se retrouve donc à la $r$ième puissance. De même, l'ensemble de tous les s termes moins contribue par un facteur à la $s$ième puissance, et ceci quel que soit l'ordre dans chaque terme.

Supposez maintenant que nous imposions à notre système une rotation d'un angle θ autour de l'axe y. Ce qu'il nous faut c'est $R_y(\theta)\,|\,{}^r_s\rangle$. Quand l'opérateur $R_y(\theta)$ agit sur chaque $|\,+\rangle$ il donne

$$R_y(\theta)\,|\,+\rangle = |+\rangle C + |\,-\rangle S, \tag{18.64}$$

où $C = \cos\theta/2$ et $S = \sin\theta/2$. Et lorsque $R_y(\theta)$ agit sur chaque $|\,-\rangle$ il donne

$$R_y(\theta)\,|\,-\rangle = |\,-\rangle C - |\,+\rangle S.$$

Ce qu'il nous faut est donc

$$\begin{aligned} R_y(\theta)\,|\,{}^r_s\rangle &= \left[\frac{(r+s)!}{r!s!}\right]^{1/2} R_y(\theta)\{|\,+\rangle^r\,|\,-\rangle^s\}_{\text{perm}} \\ &= \left[\frac{(r+s)!}{r!s!}\right]^{1/2} \{(R_y(\theta)\,|\,+\rangle)^r(R_y(\theta)\,|\,-\rangle)^s\}_{\text{perm}} \\ &= \left[\frac{(r+s)!}{r!s!}\right]^{1/2} \{|\,+\rangle C + |\,-\rangle S)^r(|\,-\rangle C - |\,+\rangle S^s\}_{\text{perm}}. \end{aligned} \tag{18.65}$$

Maintenant, chaque binôme doit être développé jusqu'à la puissance convenable et les deux expressions obtenues doivent être multipliées l'une par l'autre. Il y aura des termes avec $|\,+\rangle$ à toutes les puissances depuis zéro jusqu'à $(r+s)$. Regardons tous les termes où $|\,+\rangle$ figure avec la puissance r'. Ils apparaîtront toujours dans un produit avec $|\,-\rangle$, lui-même à la puissance s' telle que $s' = 2j - r'$. Supposez que nous rassemblions tous les termes de ce type. A chaque permutation, correspondra un certain coefficient numérique dans lequel interviennent les facteurs du développement des binômes ainsi que les facteurs C et S. Supposez que nous appelions ce facteur $A_{r'}$. Alors l'Eq. (18.65) se présentera ainsi:

$$R_y(\theta)\,|\,{}^r_s\rangle = \sum_{r'=0}^{r+s} \{A_{r'}\,|\,+\rangle^{r'}\,|\,-\rangle^{s'}\}_{\text{perm}}. \tag{18.66}$$

Divisons maintenant $A_{r'}$ par le facteur $[(r'+s')!/r'!s'!]^{1/2}$ et désignons le quotient par $B_{r'}$. L'équation (18.66) est alors équivalente à

$$R_y(\theta)\,|\,{}^r_s\rangle = \sum_{r'=0}^{r+s} B_{r'}\left[\frac{r'+s'}{r'!s'!}\right]^{1/2} \{|\,+\rangle^{r'}\,|\,-\rangle^{s'}\}_{\text{perm}}. \tag{18.67}$$

(Nous pourrions tout aussi bien dire que cette équation définit $B_{r'}$, en exigeant que (18.67) représente la même expression que celle en (18.65).]

Avec cette définition de $B_{r'}$, les facteurs restants à droite de l'Eq. (18.67) sont uniquement les états $|\,{}^{r'}_{s'}\rangle$. On a donc

$$R_y(\theta)\,|\,{}^{r}_{s}\rangle = \sum_{r'=0}^{r+s} B_{r'}\,|\,{}^{r'}_{s'}\rangle, \tag{18.68}$$

où s' est toujours égal à $r+s-r'$. Manifestement, ces coefficients $B_{r'}$ ne sont rien d'autre que les éléments de matrice recherchés:

$$\langle\,{}^{r'}_{s'}\,|\,R_y(\theta)\,|\,{}^{r}_{s}\rangle = B_{r'}. \tag{18.69}$$

Ce qu'il nous reste à faire, c'est de pousser les calculs pour obtenir les divers $B_{r'}$. En comparant (18.39) et (18.37) – et en nous souvenant que $r'+s'=r+s$ – nous voyons que Br' est exactement le coefficient de $a^{r'}b^{s'}$ dans l'expression suivante:

$$\left(\frac{r'!s'!}{r!s!}\right)^{1/2}(aC+bS)^r(bC-aS)^s. \tag{18.70}$$

Il ne reste plus à faire qu'un travail de force: effectuer les développements selon le théorème du binôme et réunir les termes ayant la puissance voulue de a et de b. Si vous allez jusqu'au bout vous trouvez que le coefficient de $a^{r'}b^{s'}$ dans (18.70) est égal à

$$\left[\frac{r'!s'!}{r!s!}\right]^{1/2}\sum_k(-1)^k S^{r-r'+2k}C^{s+r'-2k}\cdot\frac{r!}{(r-r'+k)!(r'-k)!}\cdot\frac{s!}{(s-k)!k!}. \tag{18.71}$$

La somme doit être étendue à tous les entiers k qui donnent des termes zéro ou plus grands dans les factorielles. Cette expression donne alors l'élément de matrice que nous cherchions.

Enfin, nous pouvons revenir à notre notation initiale en termes de j, m et m', en utilisant

$$r=j+m,\qquad r'=j+m',\qquad s=j-m,\qquad s'=j-m'.$$

Après avoir fait ces substitutions, nous obtenons l'Eq. (18.34) du paragraphe 18-4.

Addendum 2. Conservation de la parité dans l'émission de photons

Au paragraphe 1 de ce chapitre nous avons considéré l'émission de lumière par un atome qui passe d'un état excité de spin un à un état de base de spin zéro. Si l'état excité à son spin en haut ($m=+1$), il peut émettre un photon PCD le long de l'axe $+z$ ou un photon PCG le long de l'axe $-z$. Désignons ces deux états du photon par $|R_{\rm up}\rangle$ et $|L_{\rm dn}\rangle$. Aucun de ces états n'a de parité définie. Si $\hat{P}$ est l'opérateur de parité, on a $\hat{P}\,|R_{\rm up}\rangle = |L_{\rm dn}\rangle$ et $\hat{P}\,|L_{\rm dn}\rangle = |R_{\rm up}\rangle$.

Qu'advient-il de notre démonstration antérieure selon laquelle un atome dans un état d'énergie définie doit avoir une parité définie, et aussi de notre assertion suivant laquelle la parité est conservée dans les processus atomiques? L'état final dans ce problème (l'état après émission du photon) ne devrait-il pas avoir une parité définie? *Il le faut* en effet, si l'on considère l'état final *complet*, qui comprend

des amplitudes pour l'émission de photons dans tous les azimuths. Au paragraphe 1, nous avions préféré ne considérer qu'une partie de l'état final complet.

Si nous le désirons, nous pouvons ne regarder que les états finals, qui ont de fait une parité définie. Considérez par exemple un état final $|\psi_F\rangle$, qui a une certaine amplitude α pour être un photon PCD se déplaçant le long de $+z$ et une certaine amplitude β pour être un photon PCG se déplaçant le long de $-z$. Nous pouvons écrire

$$|\psi_F\rangle = \alpha\,|R_{\text{up}}\rangle + \beta\,|L_{\text{dn}}\rangle. \tag{18.72}$$

L'opération de parité sur cet état nous donne

$$\hat{P}\,|\psi_F\rangle = \alpha\,|L_{\text{dn}}\rangle + \beta\,|R_{\text{up}}\rangle. \tag{18.73}$$

Cet état sera $\pm\,|\psi_F\rangle$ suivant que $\beta = \alpha$ ou $\beta = -\alpha$. Un état final de parité paire sera donc

$$|\psi_F^+\rangle = \alpha\{R_{\text{up}}\rangle + |L_{\text{dn}}\rangle\}, \tag{18.74}$$

et un état de parité impaire

$$|\psi_F^-\rangle = \alpha\{|R_{\text{up}}\rangle - |L_{\text{dn}}\rangle\}. \tag{18.75}$$

Nous voulons considérer ensuite la désintégration d'un état excité de parité impaire aboutissant à un état fondamental de parité paire. Si l'on doit conserver la parité, l'état final du photon doit avoir la parité impaire. Ce doit être l'état (18.75). Si l'amplitude pour obtenir $|R_{\text{up}}\rangle$ est a, alors l'amplitude pour obtenir $|L_{\text{dn}}\rangle$ est $-a$.

Notez maintenant ce qui se passe lorsque l'on impose une rotation de 180° autour de l'axe y. L'état excité initial de l'atome devient un état avec $m = -1$ (sans changement de signe, selon le tableau 17-2). D'autre part, la rotation de l'état final nous donne

$$R_y(180°)\,|\psi_F^-\rangle = \alpha\{|R_{\text{dn}}\rangle - |L_{\text{up}}\rangle\}. \tag{18.76}$$

En comparant cette équation avec (18.75), vous voyez que pour la parité supposée de l'état final, l'amplitude pour obtenir un photon PCG le long de $+z$ à partir de l'état initial $m = -1$ est égale, mais de signe opposé à l'amplitude pour obtenir un photon PCD à partir de l'état initial $m = +1$. Ceci est en accord avec le résultat que nous avions trouvé au paragraphe 1.

19

L'atome d'hydrogène et la table périodique

19-1 L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène

19-2 Les solutions à symétrie sphérique

19-3 Les états qui dépendent des angles

19-4 La solution générale pour l'hydrogène

19-5 Les fonctions d'onde pour l'hydrogène

19-6 La table périodique

19-1 L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène

Le succès le plus spectaculaire, dans l'histoire de la mécanique quantique, a été de pouvoir rendre compte en détail du spectre de certains atomes simples et des périodicités que l'on observe dans le tableau des éléments chimiques. Dans ce chapitre, nous allons enfin amener notre mécanique quantique jusqu'à cette importante réalisation, surtout en ce qui concerne la compréhension du spectre de l'atome d'hydrogène. Nous obtiendrons en même temps une explication qualitative des propriétés mystérieuses des éléments chimiques. Il nous faudra étudier en détail le comportement de l'électron dans l'atome d'hydrogène – en faisant, pour la première fois, un calcul détaillé d'une distribution dans l'espace, à partir des considérations développées au chapitre 16.

Pour avoir une description complète de l'atome d'hydrogène, il nous faudrait décrire le mouvement du proton et celui de l'électron. Ceci est possible en mécanique quantique d'une manière analogue à la méthode classique, où l'on décrit le mouvement de chaque particule par rapport au centre de gravité; mais nous ne le ferons pas. Plus simplement, puisque le proton est très lourd, nous allons supposer qu'il est immobile au centre de l'atome.

Nous allons aussi faire l'approximation consistant à ignorer que l'électron a un spin et qu'il y aurait lieu de le décrire avec les lois de la mécanique relativiste. Notre traitement du problème, sur la base de l'équation de Schrödinger non relativiste et, compte non tenu des effets magnétiques, exigera certaines petites corrections. Des petits effets magnétiques se produisent, car, du point de vue de l'électron, le proton est une charge en mouvement qui produit un champ magnétique. Dans ce champ, l'électron aura une énergie différente

suivant que son spin est vers le haut ou vers le bas. Ceci provoque un léger décalage de l'énergie de l'atome par rapport à la valeur que nous allons obtenir dans notre calcul. Nous ne nous occuperons pas de ce petit décalage d'énergie. Nous imaginerons que l'électron est comme un gyroscope qui, dans ses déplacements, garde toujours la même direction de spin. Puisque nous avons affaire à un atome libre dans l'espace, le moment cinétique sera conservé. Dans notre approximation, nous supposerons que le moment cinétique de spin de l'électron reste constant; tout le reste du moment cinétique de l'atome – ce que l'on désigne habituellement par moment cinétique « orbital » – sera aussi conservé. A très peu de choses près, l'électron se déplace dans l'atome d'hydrogène comme une particule sans spin – le moment cinétique du mouvement est une constante.

A l'aide de ces approximations, nous pouvons représenter l'amplitude pour trouver l'électron aux divers points de l'espace par une fonction des coordonnées de l'espace et du temps. Soit (x, y, z, t) l'amplitude pour trouver l'électron en un lieu donné et au temps t. Selon la mécanique quantique, le taux de changement de cette amplitude en fonction du temps est donné par l'opérateur hamiltonien agissant sur la même fonction. D'après le chapitre 16,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\psi, \tag{19.1}$$

avec

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r). \tag{19.2}$$

Ici, m est la masse de l'électron et $V(r)$ est l'énergie potentielle de l'électron dans le champ électrostatique du proton. En prenant $V = 0$ à grande distance du proton, nous pouvons écrire*

$$V = -\frac{e^2}{r}.$$

La fonction d'onde ψ doit alors satisfaire à l'équation

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi - \frac{e^2}{r}\psi. \tag{19.3}$$

Puisqu'il nous faut chercher des états d'énergie définie, nous essayons de trouver des solutions de la forme

$$\psi(r, t) = e^{-(i/\hbar)Et}\psi(r). \tag{19.4}$$

La fonction ψ (r) doit donc être une solution de

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = \left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi, \tag{19.5}$$

où E est une certaine constante – c'est l'énergie de l'atome. Du fait que le terme d'énergie potentielle ne dépend que du rayon, il se trouve que cette équation est plus facile à résoudre en coordonnées polaires qu'en

* Comme d'habitude, $e^2 = q_e^2/4\pi\epsilon_0$.

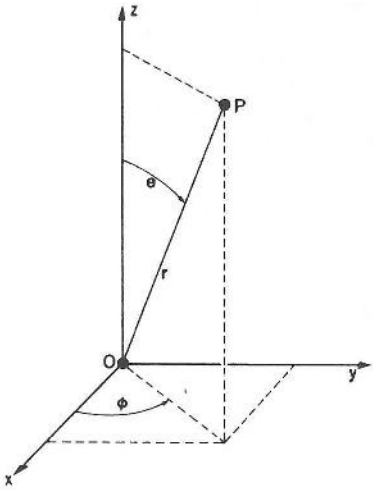


Fig. 19-1. Les coordonnées polaires r, θ et ϕ du point P.

coordonnées rectangulaires. Le laplacien est défini en coordonnées rectangulaires par

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Mais nous voulons utiliser les coordonnées r, θ, ϕ telles qu'elles sont définies par la Fig. 19-1. Ces coordonnées sont reliées à x, y et z par

$$x = r \sin\theta \cos\phi; \qquad y = r \sin\theta \sin\phi; \qquad z = r \cos\theta.$$

Vous pouvez montrer, au prix d'un travail plutôt fastidieux, que pour toute fonction $f(\mathbf{r}) = f(r, \theta, \phi)$,

$$\nabla^2 f(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rf) + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial f}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 f}{\partial\phi^2}\right\}. \tag{19.6}$$

Donc, en coordonnées polaires, l'équation à laquelle doit satisfaire $\psi(r, \theta, \phi)$ est

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi) + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right\} = -\frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi. \tag{19.7}$$

19-2 Les solutions à symétrie sphérique

Essayons de trouver une fonction aussi simple que possible qui satisfait à cette horrible équation (19.7). En général, la fonction d'onde ψ dépendra des angles θ et ϕ aussi bien que du rayon r; cherchons cependant s'il existe une situation particulière pour laquelle ψ *ne* dépend *pas* des angles. Si la fonction d'onde

ne dépend pas des angles, aucune des amplitudes ne sera affectée par la rotation du système de coordonnées. Cela implique que toutes les composantes du moment cinétique sont nulles. Un tel ψ doit correspondre à un état dont le moment cinétique total est nul. (En fait, c'est seulement le moment orbital qui est nul; il est vrai que l'électron a un spin, mais nous avons décidé de ne pas nous en occuper.) Un état de moment cinétique orbital nul se désigne par un nom particulier: un « état s » – vous pouvez vous souvenir de « s pour symétrie sphérique »*.

Si ψ ne doit pas contenir θ et ϕ, le laplacien se réduit au premier terme et l'Eq. (19.7) devient beaucoup plus simple:

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\psi) = -\frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi. \tag{19.8}$$

Avant de chercher à résoudre une équation de ce genre, il est bon de se débarrasser du foisonnement de constantes comme e^2, m et $\hbar$ en faisant des changements d'échelles. L'algèbre devient plus simple. Si nous faisons les substitutions suivantes:

$$r = \frac{\hbar^2}{me^2}\rho, \tag{19.9}$$

et

$$E = \frac{me^4}{2\hbar^2}\epsilon, \tag{19.10}$$

l'Eq. (19.8) devient (après multiplication par ρ)

$$\frac{d^2(\rho\psi)}{d\rho^2} = -\left(\epsilon + \frac{2}{\rho}\right)\rho\psi. \tag{19.11}$$

Après ce changement d'échelle, la distance et l'énergie sont mesurées en termes d'unités atomiques « naturelles ». On a $\rho = r/r_B$ avec $r_B = \hbar^2/me^2$; r_B s'appelle « le rayon de Bohr » et vaut environ 0,528 angströms. De même $\epsilon = E/E_R$ avec $E_R = me^4/2\hbar^2$; cette énergie s'appelle le « Rydberg » et vaut environ 13,6 électrons volts.

Puisque le produit $\rho\psi$ apparaît des deux côtés, il vaut mieux le traiter globalement. Posons donc

$$\rho\psi = f, \tag{19.12}$$

et nous obtenons une équation de forme simplifiée:

$$\frac{d^2f}{d\rho^2} = -\left(\epsilon + \frac{2}{\rho}\right)f. \tag{19.13}$$

* Il faudra vous familiariser avec ces désignations qui font partie du vocabulaire courant de la physique atomique. Nous vous y aiderons en les rassemblant dans un petit « dictionnaire » un peu plus loin dans ce chapitre.

Il nous faut maintenant trouver une certaine fonction f qui satisfait à l'Eq. (19.13) – autrement dit, nous avons simplement à résoudre une équation différentielle. Malheureusement, il n'existe pas de méthode très pratique et très générale pour résoudre une équation différentielle quelconque. Il faut tâtonner. Notre équation n'est pas facile à résoudre mais elle peut l'être avec le procédé suivant: d'abord, vous remplacez f, qui est une certaine fonction de ρ, par un produit de deux fonctions

$$f(\rho) = e^{-\alpha\rho}g(\rho). \tag{19.14}$$

Autrement dit, vous sortez un facteur $e^{-\alpha\rho}$ de $f(\rho)$. On peut toujours le faire quelque soit $f(\rho)$. Encore nous reste-t-il à trouver la fonction $g(\rho)$.

En insérant (19.14) dans (19.13), nous obtenons pour g l'équation suivante:

$$\frac{d^2g}{d\rho^2} - 2\alpha\frac{dg}{d\rho} + \left(\frac{2}{\rho} + \epsilon + \alpha^2\right)g = 0. \tag{19.15}$$

Nous sommes libres de prendre n'importe quelle valeur pour α et nous le choisissons de telle sorte que

$$\alpha^2 = -\epsilon, \tag{19.16}$$

obtenant ainsi

$$\frac{d^2g}{d\rho^2} - 2\alpha\frac{dg}{d\rho} + \frac{2}{\rho}g = 0. \tag{19.17}$$

Vous pouvez penser que nous n'avons guère fait de progrès depuis l'Eq. (19.13), mais ce qu'il y a de bien dans notre nouvelle équation, c'est qu'elle peut se résoudre aisément en termes d'une série de puissances de ρ. (En principe, il est possible de résoudre (19.13) de la même manière, mais c'est beaucoup plus difficile.) Nous disons donc qu'un certain $g(\rho)$ qui s'écrit sous forme d'une série

$$g(\rho) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k\rho^k, \tag{19.18}$$

– les a_k étant des constantes – peut satisfaire à l'Eq. (19.17). Tout ce qu'il nous reste à faire, c'est de trouver un nombre infini de constantes adéquates! Assurons-nous qu'une telle solution existe. La dérivée première de ce $g(\rho)$ est

$$\frac{dg}{d\rho} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k k\rho^{k-1},$$

et la dérivée seconde est

$$\frac{d^2g}{d\rho^2} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k k(k-1)\rho^{k-2}.$$

En portant ces expressions dans (19.17) nous avons

$$\sum_{k=1}^{\infty} k(k-1)a_k\rho^{k-2} - \sum_{k=1}^{\infty} 2\alpha k a_k\rho^{k-1} + \sum_{k=1}^{\infty} 2a_k\rho^{k-1} = 0. \tag{19.19}$$

Le succès n'est pas évident; mais continuons. Les choses auront meilleur aspect, si nous remplaçons la première somme par une quantité équivalente. Comme le premier terme de la somme est nul, nous pouvons remplacer chaque k par $k + 1$ sans changer en rien la série infinie. Nous pouvons alors récrire la première somme sous la forme

$$\sum_{k=1}^{\infty} (k + 1)ka_{k+1}\rho^{k-1}.$$

Nous pouvons maintenant rassembler toutes les sommes, ce qui nous donne

$$\sum_{k=1}^{\infty} [(k + 1)ka_{k+1} - 2\alpha ka_k + 2a_k]\rho^{k-1} = 0. \tag{19.20}$$

Cette série de puissances doit être nulle pour toutes les valeurs de ρ. Il ne peut en être ainsi que si le coefficient de chaque puissance de ρ est nul. Nous aurons donc une solution pour l'atome d'hydrogène si nous savons trouver l'ensemble des a_k pour lequel

$$(k + 1)ka_{k+1} - 2(\alpha k - 1)a_k = 0 \tag{19.21}$$

pour tout $k > 1$. Cela doit pouvoir s'arranger. Prenez a_1 au hasard. Construisez tous les autres coefficients à l'aide de

$$a_{k+1} = \frac{2(\alpha k - 1)}{k(k + 1)} a_k. \tag{19.22}$$

Avec cela vous obtiendrez a_2, a_3, a_4 et ainsi de suite et chaque paire satisfera certainement à (19.21). Cela nous donne pour $g(\rho)$ une série qui satisfait à (19.17). Avec ce g on peut faire un ψ qui satisfait à l'équation de Schrödinger. Notez que les solutions dépendent de l'énergie supposée (par l'intermédiaire de α), mais à toute valeur de ϵ correspond une série.

Nous avons une solution, mais quelle est son sens physique? Nous pouvons en avoir une idée en regardant ce qui se passe loin du proton – aux grandes valeurs de ρ. Au loin, les termes d'ordres élevés de la série sont les plus importants; il faut donc regarder ce qui se passe pour les grandes valeurs de k. Lorsque $k \gg 1$, l'Eq. (19.22) est approximativement la même que

$$a_{k+1} = \frac{2\alpha}{k} a_k,$$

ce qui signifie

$$a_{k+1} \approx \frac{(2\alpha)^k}{k!}. \tag{19.23}$$

Ce sont simplement les coefficients de la série pour $e^{+2\alpha\rho}$. La fonction g est une exponentielle rapidement croissante. Même associée à $e^{-\alpha\rho}$ pour construire $f(\rho)$ – voir l'Eq. (19.14) – il en résulte un $f(\rho)$ qui se comporte comme $e^{\alpha\rho}$ pour les grandes valeurs de ρ. Nous avons trouvé une solution mathématique mais non pas une solution physique, puisqu'il y correspond une situation pour laquelle l'électron a une chance *minimale* d'être au voisinage du proton! La chance la plus grande est de le trouver à des très grandes valeurs du rayon ρ. Une fonction d'onde pour un électron *lié* doit devenir nulle pour les grands ρ.

Il nous faut chercher un moyen de gagner la partie, et de fait il y en a un. Regardez! S'il se trouvait que, par chance, α soit égal à $1/n$, n étant un entier quelconque, il résulterait de l'Eq. (19.22) que $a_{n+1} = 0$. Tous les termes supérieurs seraient nuls aussi. Nous n'aurions pas une série infinie mais un polynôme fini. Tout polynôme croît moins vite que $e^{\alpha\rho}$, et donc le terme $e^{-\alpha\rho}$ finira par s'imposer, de sorte que la fonction f tendra vers zéro pour les grandes valeurs de ρ. Les seules solutions *d'états liés* sont celles pour lesquelles $\alpha = 1/n$, avec $n = 1, 2, 3, 4$ et ainsi de suite.

En revenant à l'Eq. (19.16), nous voyons que les solutions d'états liés pour l'équation d'onde à symétrie sphérique ne peuvent exister que si

$$-\epsilon = 1, \frac{1}{4}, \frac{1}{9}, \frac{1}{16}, \ldots, \frac{1}{n^2}, \ldots$$

Les énergies permises sont ces fractions multipliées par le Rydberg, $E_R = me^4/2\hbar^2$; ainsi, le $n^{ième}$ niveau d'énergie est donné par

$$E_n = -E_R \frac{1}{n^2}. \tag{19.24}$$

Le fait que des énergies soient données par des nombres négatifs n'a rien de mystérieux. Si les énergies sont négatives, c'est que nous avons pris un potentiel V ($V = -e^2/r$), tel que l'énergie zéro soit celle d'un électron situé loin du proton. Lorsque l'électron est proche du proton, son énergie est plus faible, elle est donc un peu au-dessous de zéro. L'énergie est à son niveau le plus bas (le plus négatif) lorsque $n = 1$; elle croît, s'approchant de zéro, lorsque n croît.

Avant la découverte de la mécanique quantique, on savait expérimentalement que les niveaux d'énergie du spectre de l'hydrogène étaient distribués suivant la loi (19.24) avec E_R valant environ, d'après les observations, 13,6 électron-volts. Bohr avait pu construire un modèle qui donnait la même équation et l'expression qu'il en déduisait pour E_R était précisément $me^4/2\hbar^2$. Mais le premier grand succès de la théorie de Schrödinger a été de pouvoir reproduire ce résultat à partir d'une équation fondamentale régissant le mouvement de l'électron.

Maintenant que nous avons su résoudre notre premier atome, regardons quelle est la nature de la solution obtenue. En rassemblant tous les morceaux, chaque solution se présente ainsi:

$$\psi_n = \frac{f_n(\rho)}{\rho} = \frac{e^{-\rho/n}}{\rho} g_n(\rho), \tag{19.25}$$

ou

$$g_n(\rho) = \sum_{k=1}^{n} a_k \rho^k \tag{19.26}$$

et

$$a_{k+1} = \frac{2(k/n - 1)}{k(k+1)} a_k. \tag{19.27}$$

Tant que seule nous importe la probabilité relative de trouver l'électron en divers endroits, nous pouvons donner à a_1 n'importe quelle valeur. Rien ne nous empêche de poser $a_1 = 1$. (Les gens choisissent souvent a_1 de telle manière que la fonction d'onde soit « normalisée »,

c'est-à-dire de telle manière que l'intégrale de la probabilité de trouver l'électron en n'importe quel point soit égale à 1. Nous n'avons pas besoin de nous préoccuper de cela pour l'instant.)

Pour l'état d'énergie le plus bas, $n = 1$, et

$$\psi_1(\rho) = e^{-\rho}. \tag{19.28}$$

Pour un atome d'hydrogène dans l'état fondamental (de plus faible énergie), l'amplitude pour trouver l'électron en un certain point décroît exponentiellement avec la distance par rapport au proton. La plus grande chance est de le trouver juste là où est le proton et la distance caractéristique d'étalement est d'environ une unité de ρ, ou, autrement dit, un rayon de Bohr, r_B.

La valeur $n = 2$ donne le niveau immédiatement supérieur. La fonction d'onde, pour cet état, est composée de deux termes:

$$\psi_2(\rho) = \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\rho/2}. \tag{19.29}$$

Pour le niveau suivant, la fonction d'onde est

$$\psi_3(\rho) = \left(1 - \frac{2\rho}{3} + \frac{2}{27}\rho^2\right) e^{-\rho/3}. \tag{19.30}$$

Les fonctions d'onde des trois premiers niveaux sont représentées par la Fig. 19-2. Vous voyez le comportement général. Toutes les fonctions d'onde s'approchent rapidement de zéro pour les grandes valeurs de ρ, après quelques oscillations. En fait, le nombre de « bosses » est précisément égal à n – ou, si vous préférez, ψ_n passe $n - 1$ fois par zéro.

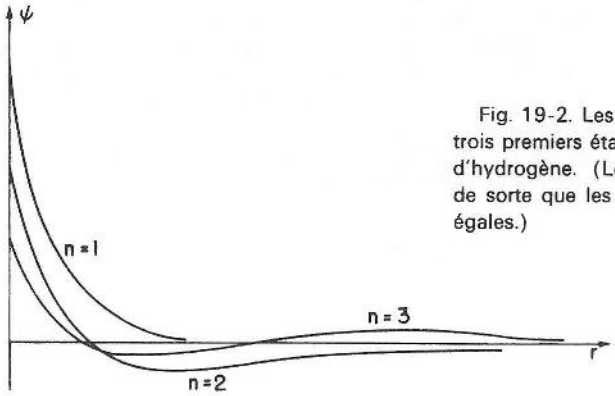


Fig. 19-2. Les fonctions d'onde pour les trois premiers états avec $l = 0$ dans l'atome d'hydrogène. (Les échelles sont choisies de sorte que les probabilités totales soient égales.)

19-3 Les états qui dépendent des angles

Dans les états représentés par les $\psi_n(r)$, nous avons vu que l'amplitude de probabilité pour trouver l'électron a la symétrie sphérique – elle ne dépend que de la distance r par rapport au proton. Ces états ont un moment cinétique orbital égal à zéro. Nous devrions maintenant nous enquérir au sujet des états qui peuvent avoir une certaine dépendance angulaire.

Si nous le voulions, nous pourrions ne nous préoccuper que du problème strictement mathématique qui consiste à trouver les fonctions de r, θ et ϕ qui satisfont à l'équation différentielle (19.7) – en imposant la condition physique supplémentaire que les seules fonctions acceptables sont celles qui tendent vers zéro pour les grands r. Vous pourrez trouver cela dans beaucoup de livres. Nous allons prendre un raccourci en utilisant ce que nous savons déjà sur la façon dont les amplitudes dépendent des angles dans l'espace.

L'atome d'hydrogène dans un état donné est une particule ayant un certain « spin » j – c'est le nombre quantique de moment cinétique total. Une partie de ce spin provient du spin intrinsèque de l'électron et, une autre partie, du mouvement de l'électron. Comme chacune de ces composantes agissent indépendamment (à très peu de choses près) nous allons continuer d'ignorer la partie de spin et ne nous occuper que du moment cinétique « orbital ». Cependant, ce moment orbital se comporte tout à fait comme un spin. Par exemple, si le nombre quantique orbital est l, la composante z du moment cinétique pourra prendre les valeurs l, $l-1$, $l-2$, . . ., $-l$. (Comme d'habitude, nous mesurons en unités de $\hbar$.) Toutes les matrices de rotation et autres propriétés établies précédemment continuent d'être applicables. (A partir d'ici, nous allons *effectivement* ignorer le spin de l'électron; quand nous dirons « moment cinétique » cela voudra dire simplement la partie orbitale.)

Puisque le potentiel V dans lequel se déplace l'électron ne dépend que de r et non de θ et de ϕ, le hamiltonien est symétrique sous toutes les rotations. Il en résulte que le moment cinétique et toutes ses composantes sont conservés. (Ceci est vrai des mouvements dans n'importe quel champ à « symétrie centrale » – ceux qui ne dépendent que r – et ce n'est pas une propriété particulière du potentiel coulombien e^2/r.)

Considérons un certain état de l'électron; la structure angulaire interne de cet état sera caractérisée par le nombre quantique l. Suivant l'« orientation » du moment cinétique total par rapport à l'axe z, la composante z de ce moment cinétique sera un certain entier m, l'un des $2l+1$ possibles entre $+l$ et $-l$. Soit $m=+1$. Avec quelle amplitude allons-nous trouver l'électron à une certaine distance r sur l'axe z? Zéro. Un électron sur l'axe z *ne* peut avoir *aucun* moment cinétique autour de cet axe. Bien, supposons que m soit zéro, on peut alors avoir une certaine amplitude non nulle pour trouver l'électron à diverses distances du proton. Nous allons appeler cette amplitude $F_l(r)$. C'est l'amplitude pour trouver l'électron à la distance r le long de l'axe z lorsque l'atome est dans l'état $|l,0\rangle$, c'est-à-dire de spin orbital l et de composante z $m=0$.

Si nous connaissons $F_l(r)$, nous connaissons tout. Pour tout état $|l,m\rangle$, nous connaissons l'amplitude $\psi_{l,m}(r)$ pour trouver l'électron en *n'importe quel* point dans l'atome. Comment? Regardez. Supposez que l'atome soit dans l'état $|l,m\rangle$, quelle est l'amplitude pour trouver l'électron dans la direction θ, ϕ et à la distance r? Placez un nouvel axe z, disons z', suivant cette direction (voir Fig. 19-3), et demandez-vous quelle est l'amplitude pour que l'électron se trouve à la distance r le long du nouvel axe z'? Nous savons que l'on ne peut pas le trouver le long de z' à moins que sa composante z' de moment angulaire m' soit nulle. Lorsque m' est nul, l'amplitude pour trouver l'électron le long de z' est $F_l(r)$. Le résultat est donc le produit de deux facteurs. Le premier est l'amplitude pour qu'un atome dans l'état $|l,m\rangle$ par rapport à l'axe z soit dans l'état $|l,m'=0\rangle$ *par rapport à l'axe* z'. Multipliez cette amplitude par $F_l(r)$ et vous obtenez l'amplitude $\psi_{l,m}(\mathbf{r})$ pour trouver l'électron en (r, θ, ϕ) par rapport aux axes initiaux.

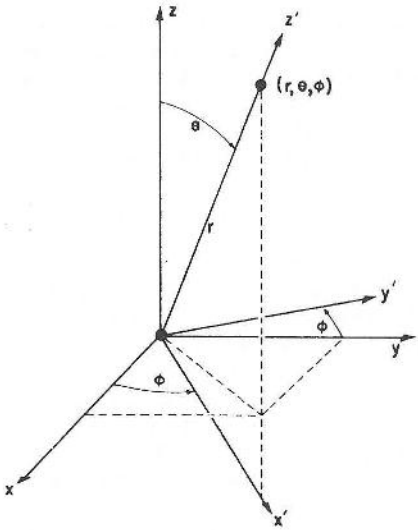


Fig. 19-3. Le point (r, θ, ϕ) est sur l'axe z' du système de coordonnées x', y', z'.

Écrivons cette amplitude. Nous avons établi précédemment les matrices de transformation pour les rotations. Pour passer du référentiel xyz au référentiel $x'y'z'$ de la Fig. 19-3, nous pouvons faire une première rotation d'angle ϕ autour de l'axe z, puis une deuxième rotation d'angle θ autour du nouvel axe y (y'). Cette double rotation correspond au produit

$$R_y(\theta)R_z(\phi).$$

L'amplitude pour trouver l'état $|l, m' = 0\rangle$ après la rotation est

$$\langle l, 0 \mid R_y(\phi)R_z(\phi) \mid l, m\rangle. \tag{19.31}$$

Notre résultat est alors

$$\psi_{l,m}(r) = \langle l, 0 \mid R_y(\theta)R_z(\phi) \mid l, m\rangle F_l(r). \tag{19.32}$$

Le mouvement orbital ne peut avoir que des valeurs entières de l. (Si l'on peut trouver l'électron en un certain point avec $r \neq 0$, il existe alors une certaine amplitude pour avoir $m = 0$ dans la direction de ce point. Or des états avec $m = 0$ n'existent que pour des spins entiers.) Les matrices de rotation pour $l = 1$ sont données dans le tableau 17-2. Pour des l plus grands, vous pouvez utiliser les formules (plus) générales que nous avons établies au chapitre 18. Les matrices $R_z(\phi)$ et $R_y(\theta)$ s'obtiennent séparément, mais vous savez comment les combiner. Pour le cas général, il vous faudrait commencer avec l'état $|l, m\rangle$ et faire agir $R_z(\phi)$ pour obtenir le nouvel état $R_z(\phi)|l, m\rangle$. Ensuite vous faites agir $R_y(\theta)$ sur cet état pour obtenir $R_y(\theta)\, R_z(\phi)|l, m\rangle$ (ce qui est simplement $e^{im\phi}|l, m\rangle$). En multipliant par $\langle l, 0|$ vous obtenez l'élément de matrice (19.31).

Les éléments de matrice de l'opération de rotation sont des fonctions algébriques de θ et ϕ. Les fonctions qui apparaissent en (19.31) se rencontrent dans des problèmes très divers, faisant intervenir des ondes dans des géométries sphériques et l'on

a donné à ces fonctions des noms particuliers. Tout le monde n'utilise pas la même convention; mais la plus pratique est

$$\langle l, 0 \mid R_y(\theta)R_z(\phi) \mid l, m\rangle \equiv a\, Y_{l,m}(\theta, \phi). \tag{19.33}$$

Les fonctions $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ sont appelées *les harmoniques sphériques* et a est un simple facteur numérique qui dépend de la définition choisie pour $Y_{l,m}$. Pour la définition habituelle,

$$a = \sqrt{\frac{4}{2l+1}}. \tag{19.34}$$

Avec cette notation, les fonctions d'onde de l'hydrogène peuvent s'écrire

$$\psi_{l,m}(r) = Y_{l,m}(\theta, \phi)F_l(r). \tag{19.35}$$

Les fonctions d'angles $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ sont importantes non seulement dans de nombreux problèmes de mécanique quantique, mais aussi dans de nombreux domaines de physique classique, où intervient l'opérateur ∇^2, par exemple en électromagnétisme. Examinons un autre cas d'utilisationde ces fonctions en mécanique quantique à savoir la désintégration d'un état excité du Ne^{20} (nous en avons discuté au dernier chapitre), qui se désintègre en émettant une particule – et en devenant du 0^{16}:

$$Ne^{20*} \rightarrow O^{16} + He^4.$$

Supposez que l'état excité a un certain spin l (nécessairement un entier) et que la composante z du moment cinétique soit m. Nous pouvons maintenant nous demander: pour l et m donnés, quelle est l'amplitude pour que nous voyions la particule α s'en aller dans une direction faisant l'angle θ par rapport à l'axe z et l'angle ϕ par rapport au plan xz – comme indiqué dans la Fig. 19-4.

Pour résoudre ce problème, nous faisons d'abord l'observation suivante. Une désintégration pour laquelle la particule α part tout droit le long de z doit provenir d'un état avec $m = 0$. En effet, le 0^{16} et la particule α étant l'un et l'autre de spin nul, leur mouvement ne peut pas avoir de moment cinétique le long de l'axe z. Désignons par a cette amplitude (par unité d'angle solide). Tout ce qu'il nous faut connaître pour déterminer l'amplitude de désintégration dans la direction arbitraire indiquée sur la Fig. 19-4, c'est l'amplitude pour que l'état initial ait un

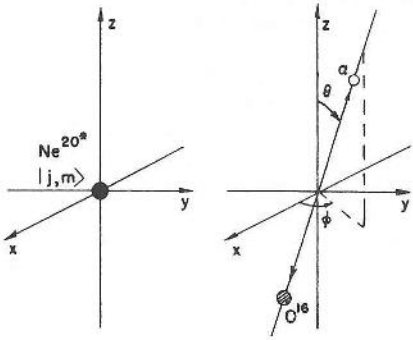


Fig. 19-4. La désintégration d'un état excité de Ne^{20}.

moment cinétique nul par rapport à la direction de désintégration. L'amplitude pour la désintégration suivant θ, ϕ est alors le produit par a de l'amplitude pour qu'un état $|l, m\rangle$ par rapport à l'axe z soit dans l'état $|l, 0\rangle$ par rapport à z' – la direction de désintégration. Cette dernière amplitude est tout simplement ce que nous avons écrit en (19.31). La probabilité pour observer la particule a suivant θ, ϕ est

$$P(\theta, \phi) = a^2 \, |\langle l, 0 \mid R_y(\theta) R_z(\phi) \mid l, m\rangle|^2.$$

A titre d'exemple, considérons un état initial avec $l = 1$ et diverses valeurs de m. Nous pouvons trouver dans le tableau 17-2 les amplitudes dont nous avons besoin. Ce sont

$$\begin{aligned} \langle 1, 0 \mid R_y(\theta) R_z(\phi) \mid 1, +1\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin\theta e^{i\phi}, \\ \langle 1, 0 \mid R_y(\theta) R_z(\phi) \mid 1, 0\rangle &= \cos\theta, \\ \langle 1, 0 \mid R_y(\theta) R_z(\phi) \mid 1, -1\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin\theta e^{-i\phi}. \end{aligned} \tag{19.36}$$

Ce sont les trois amplitudes de distribution angulaire possibles – correspondant aux trois valeurs de m du noyau initial.

Les amplitudes telles que celles qui apparaissent en (19.36) se rencontrent si souvent et elles sont si importantes qu'elles ont reçu *plusieurs* dénominations. Si l'amplitude de la distribution angulaire est proportionnelle à l'une quelconque des trois fonctions ou à n'importe laquelle de leurs combinaisons linéaires, nous disons alors: « le système a un moment cinétique orbital de un ». Ou bien, nous pouvons dire « le Ne^{20}* émet une particule a sur une onde p ». Ou encore « la particule a est émise dans un état $l = 1$. » Du fait qu'il y a tant de manières de dire la même chose, il est utile d'avoir un dictionnaire. Si vous voulez comprendre ce dont parlent d'autres physiciens, vous n'avez qu'à vous souvenir du langage. Nous vous donnons, dans le tableau 19-1, un dictionnaire du moment cinétique orbital.

Si le moment cinétique orbital est nul, il n'y a alors pas de changement quand vous faites une rotation du système de coordonnée et il n'y a pas de variation avec l'angle – la « dépendance » en angle est une constante, disons 1. C'est aussi ce qu'on appelle « l'état s », et il n'y a qu'un seul état de ce type – du moins en ce qui concerne la dépendance angulaire. Si le moment cinétique orbital est 1, l'amplitude de la distribution angulaire peut alors être l'une quelconque des trois fonctions mentionnées – cela dépend de la valeur de m – cette amplitude peut aussi être une combinaison linéaire. C'est ce qu'on appelle les « états p », qui sont au nombre de trois. Si le moment angulaire orbital est 2, il y a alors cinq fonctions portées dans le tableau. Toute combinaison linéaire est appelée une amplitude « $l = 2$ » ou « d'onde d ». Vous pouvez immédiatement deviner ce que sera la lettre suivante – que peut-on avoir après s,p,d? Eh bien, évidemment f,g,h et ainsi de suite en descendant l'alphabet! Les lettres n'ont aucune signification. (Elles ont eu un sens autrefois – elles signifiaient lignes « étroites »**, lignes « principales », lignes « diffuses » et lignes « fondamentales » dans les spectres optiques des atomes. C'était du temps où les gens ne connaissaient pas l'origine de ces lignes. Au-delà de f, il n'y avait pas de désignation particulière, de sorte que maintenant on continue tout simplement avec g,h et ainsi de suite.)

Les fonctions angulaires du tableau portent des noms divers – et elles sont parfois définies avec des conventions légèrement différentes en ce qui concerne les facteurs numériques qui apparaissent

** N.d.T.: « étroit » se dit « sharp » en anglais, d'où le s.

Tableau 19-1

Dictionnaire du moment cinétique orbital

($l = j =$ un entier)

Moment cinétique orbital l	z, Composante m	Dépendance angulaire des amplitudes	Nom	Nombre d'états	Parité orbitale
0	0	1	s	1	+
1	+1	$-\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta\, e^{i\phi}$	p	3	—
	0	$\cos\theta$			
	−1	$\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta\, e^{-i\phi}$			
2	+2	$\frac{\sqrt{6}}{4}\sin^2\theta\, e^{2i\phi}$	d	5	+
	+1	$\frac{\sqrt{6}}{2}\sin\theta\cos\theta\, e^{i\phi}$			
	0	$\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$			
	−1	$-\frac{\sqrt{6}}{2}\sin\theta\cos\theta\, e^{-i\phi}$			
	−2	$\frac{\sqrt{6}}{4}\sin^2\theta\, e^{-2i\phi}$			
3		$l, 0 \mid R_y(\theta)R_z(\phi) \mid l, m$	f		
4		$= Y_{l,m}(\theta, \phi)$	g	$2l + 1$	$(-1)^l$
5		$= P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}$	h		
⋮			⋮		

en tête. On les appelle quelquefois les « harmoniques sphériques » et on les représente par $Y_{l,m}(\theta, \phi)$. Quelquefois on les représente par $P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}$ et, si $m = 0$, simplement par $P_l(\cos\theta)$.

Les fonctions $P_l(\cos\theta)$ sont appelées les « polynômes de Legendre » en $\cos\theta$, et les fonctions $P_l^m(\cos\theta)$ sont appelées les « fonctions associées de Legendre ». Vous trouverez des tableaux de ces fonctions dans de nombreux livres.

Notez, incidemment, que toutes les fonctions pour un même l ont la propriété d'avoir la même parité – pour l impair, elles changent de signe sous une inversion, et pour l pair, elles ne changent pas. On peut donc dire que la parité d'un état de moment angulaire orbital l est $(-1)^l$.

Comme nous l'avons vu, ces distributions angulaires peuvent s'appliquer à une désintégration nucléaire ou à quelques autres processus, ou bien à la distribution de l'amplitude pour trouver un électron en un certain endroit dans l'atome d'hydrogène. Par exemple, si un électron est dans un état p

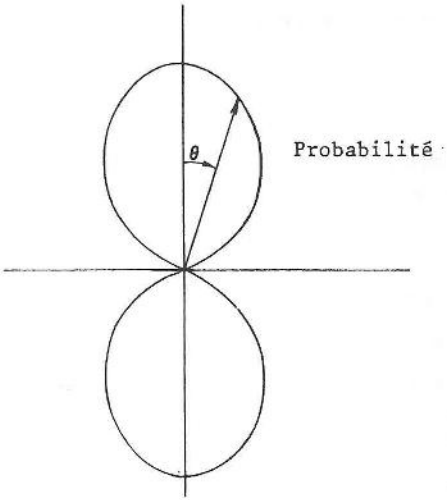


Fig. 19-5. Un graphique polaire de $\cos^2\theta$, qui représente la probabilité relative pour trouver un électron aux divers angles θ par rapport à l'axe z (pour un r donné), dans un état atomique avec $l=1$ et $m=0$.

($l=1$), l'amplitude pour le trouver peut dépendre de la direction de beaucoup de manières possibles – mais il s'agit toujours d'une combinaison linéaire des trois fonctions du tableau 19-1 pour $l=1$. Prenons $\cos\theta$; c'est un cas intéressant. L'amplitude est alors, mettons, positive pour la partie supérieure [$(\theta<\pi/2)$ et négative dans la partie inférieure] $(\theta>\pi/2)$, et zéro pour $\theta=90°$. En prenant le carré de ces amplitudes, nous voyons que la probabilité pour trouver l'électron varie avec θ de la manière indiquée dans Fig. 19-5 – et qu'elle est indépendante de ϕ. Cette distribution angulaire est la cause du fait que, dans les liaisons moléculaires, l'attraction entre un électron dans un état $l=1$ et un autre atome dépend de la direction, – c'est l'origine des valences directionnelles dans les liaisons chimiques.

19-4 La solution générale pour l'hydrogène

Dans l'Eq. (19.35), nous avons écrit les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène sous la forme

$$\psi_{l,m}(r) = Y_{l,m}(\theta,\phi)F_l(r). \tag{19.37}$$

Ces fonctions d'onde doivent être des solutions de l'équation différentielle (19.7). Voyons ce que cela veut dire. Portez (19.37) dans (19.7); vous obtenez

$$\frac{Y_{l,m}}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rF_l) + \frac{F_l}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y_{l,m}}{\partial\theta}\right) + \frac{F_l}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y_{l,m}}{\partial\phi^2}$$
$$= -\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)Y_{l,m}F_l. \tag{19.38}$$

Multipliez partout par r^2/F_l et réarrangez les termes. Le résultat est

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y_{l,m}}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y_{l,m}}{\partial\phi^2}$$
$$=-\left[\frac{r^2}{F_l}\left\{\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rF_l)+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)\right\}\right]Y_{l,m}. \qquad (19.39)$$

Les termes de gauche dépendent de θ et de ϕ *mais pas de* r. Quelle que soit la valeur choisie pour r, la partie de gauche de l'équation ne change pas. *Cela doit aussi être vrai pour la partie de droite.* Bien que la quantité entre crochets ait des r dans tous les coins, cette quantité dans son ensemble ne doit pourtant pas dépendre de r, car autrement notre équation ne pourrait pas être vraie pour tout r. Comme vous pouvez le voir, le crochet ne dépend pas de θ et de ϕ. Ce crochet doit donc être une certaine constante. Il se peut que sa valeur dépende de la valeur de l pour l'état considéré, puisque la fonction F_l doit être celle qui correspond à cet état; nous désignerons cette constante par K_l. L'Eq. (19.35) est donc équivalente aux *deux* équations:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y_{l,m}}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}=-K_l Y_{l,m}, \qquad (19.40)$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rF_l)+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)F_l=K_l\frac{F_l}{r^2}. \qquad (19.41)$$

Qu'avons-nous fait? Pour tout état décrit par l et m, nous connaissons les fonctions $Y_{l,m}$; nous pouvons utiliser l'Eq. (19.40) pour déterminer K_l. En portant K_l dans l'Eq. (19.41), nous avons une équation différentielle pour la fonction $F_l(r)$. Si nous pouvons résoudre cette équation, nous avons alors tous les éléments pour obtenir $\psi(\mathbf{r})$ à partir de (19.37).

Que vaut K_l? Notez d'abord qu'il doit être le même pour tous les m (ceux associés à un l donné), nous pouvons donc prendre n'importe quel m pour le $Y_{l,m}$ que nous insérons dans (19.40) pour en déduire K_l. Le plus simple est peut-être de prendre $Y_{l,l}$. D'après (18.24)

$$R_z(\phi)\,|\,l,l\rangle=e^{il\phi}\,|\,l,l\rangle. \qquad (19.42)$$

L'élément de matrice pour $R_y(\theta)$ est également très simple:

$$\langle l,0\,|\,R_y(\theta)\,|\,l,l\rangle=b\,(\sin\theta)^l, \qquad (19.43)$$

où b est un certain nombre*. En combinant les deux, nous obtenons

$$Y_{l,l}\propto e^{il\phi}\sin^l\theta. \qquad (19.44)$$

* Avec un peu de travail, vous pouvez montrer que ceci se déduit de l'Eq. (18.35), mais il est plus simple de l'établir à partir de principes fondamentaux en suivant les raisonnements du paragraphe 18-4. Un état $|\,l,l\rangle$ peut être constitué de $2l$ particules de spin un demi ayant toutes leur spin en haut, tandis que l'état $|\,l,0\rangle$ en aurait l en haut et l en bas. Sous une rotation, l'amplitude pour qu'un spin en haut reste en haut est $\cos\theta/2$ et celle pour qu'un spin en haut passe en bas est $\sin\theta/2$. Nous cherchons l'amplitude pour que l spins en haut restent en haut tandis que les l autres spins en haut passent en bas. L'amplitude pour cela est $(\cos\theta/2\sin\theta/2)^l$ ce qui est la même chose que $\sin^l\theta$.

En portant cette fonction dans (19.40), nous obtenons

$$K_l = l(l+1). \tag{19.45}$$

Maintenant que nous avons déterminé K_l, l'Eq. (19.41) nous renseigne sur la fonction radiale $F_l(r)$. Bien entendu, c'est simplement l'équation de Schrödinger, dont la partie angulaire est remplacée par son équivalent $K_l F_l/r^2$. Récrivons (19.41) sous une forme similaire à (19.8):

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rF_l) = -\frac{2m}{\hbar^2}\left\{E + \frac{e^2}{r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}\right\}F_l. \tag{19.46}$$

Un terme mystérieux s'est ajouté à l'énergie potentielle. Bien que nous ayons obtenu ce terme par quelque sortilège mathématique, son origine physique est simple. Nous pouvons vous faire comprendre d'où il vient en utilisant un raisonnement semi-classique. Ensuite, il ne vous paraîtra sans doute plus si mystérieux.

Pensez à une particule classique se déplaçant autour du centre d'attraction. L'énergie totale est conservée, et c'est la somme des énergies potentielle et cinétique.

$$U = V(r) + \tfrac{1}{2}mv^2 = \text{constante}.$$

En général, v peut se séparer en une composante radiale v_r et une composante tangentielle $r\dot{\theta}$; alors

$$v^2 = v_r^2 + (r\dot{\theta})^2.$$

Le moment cinétique $mr^2\dot{\theta}$ est, lui aussi, conservé; disons qu'il est égal à L. Nous pouvons alors écrire

$$mr^2\dot{\theta} = L, \qquad \text{ou} \qquad r\dot{\theta} = \frac{L}{mr},$$

et l'énergie est

$$U = \tfrac{1}{2}mv_r^2 + V(r) + \frac{L^2}{2mr^2}.$$

S'il n'y avait pas de moment cinétique, nous n'aurions que les deux premiers termes. L'adjonction du moment cinétique L donne à l'énergie le même effet que l'adjonction d'un terme $L^2/2mr^2$ à l'énergie potentielle. Or, c'est presque exactement le même terme que le terme en plus dans (19.46). La seule différence est que le moment cinétique est représenté par $l(l+1)\hbar$ et non par $l^2\hbar^2$, comme nous aurions pu l'escompter. Mais nous avons vu précédemment (par exemple au volume II, paragraphe 34-7)* que c'est là justement la substitution qu'il faut habituellement faire pour qu'un raisonnement quasi-classique soit en accord avec un calcul quantique correct. Nous pouvons alors considérer le nouveau terme comme un «pseudo-potentiel», qui donne un terme de «force centrifuge», comme dans les équations de mouvement radial pour un système en rotation. Voyez la discussion sur les «pseudo-forces» au volume I, paragraphe 12-5.)

Nous sommes maintenant en mesure de résoudre l'Eq. (19.46) pour $F_l(r)$. Elle est très similaire à l'Eq. (19.8), de sorte que la même technique va à nouveau s'appliquer. Tout se passe comme auparavant jusqu'à

* Voir l'appendice de ce volume.

l'Eq. (19.19), qui aura le terme additionnel

$$-l(l+1)\sum_{k=1}^{\infty} a_k \rho^{k-2}. \tag{19.47}$$

Ce terme peut aussi s'écrire

$$-l(l+1)\left\{\frac{a_1}{\rho} - \sum_{k=1}^{\infty} a_{k+1}\rho^{k-1}\right\}. \tag{19.48}$$

(Nous avons retiré le premier terme et nous avons fait glisser l'indice k d'une unité vers le bas.) Au lieu de l'Eq. (19.20) nous avons

$$\sum_{k=1}^{\infty} [\{k(k+1) - l(l+1)\} a_{k+1} - 2(\alpha k - 1)a_k]\rho^{k-1} - \frac{l(l+1)a_1}{\rho} = 0. \tag{19.49}$$

Il n'y a qu'un seul terme en ρ^{-1}, lequel doit donc être nul. Le coefficient a_1 doit être nul (à moins que $l = 0$, auquel cas nous avons la solution précédente). Nous annulons tous les autres termes en rendant nul le crochet pour toutes les valeurs de k. Ceci conduit à remplacer l'Eq. (19.21) par

$$a_{k+1} = \frac{2(\alpha k - 1)}{k(k+1) - l(l+1)} a_k. \tag{19.50}$$

C'est le seul changement important par rapport au cas de la symétrie sphérique.

Comme précédemment, la série doit s'arrêter, si nous voulons avoir des solutions qui peuvent représenter des électrons liés. La série s'arrêtera à $k = n$, si $\alpha n = 1$. Nous obtenons à nouveau la même condition pour α, à savoir: α doit être égal à $1/n$ où n est un certain entier. Cependant, l'Eq. (19.50) donne aussi une nouvelle restriction. L'indice k ne peut pas être égal à l, car le dénominateur deviendrait nul et a_{l+1} infini. Autrement dit, puisque $a_1 = 0$, l'Eq. (19.50) implique que tous les a_k successifs sont nuls jusqu'à ce qu'on arrive à a_{l+1}, qui peut ne pas être nul. Cela veut dire que k doit commencer à $l + 1$ et s'arrêter à n.

Notre résultat final est que, pour tout l, il y a beaucoup de solutions possibles que nous pouvons désigner par $F_{n,l}$ où $n \geqslant l + 1$. Chaque solution a pour énergie

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2}\left(\frac{1}{n^2}\right). \tag{19.51}$$

La fonction d'onde pour l'état correspondant à cette énergie et aux nombres quantiques angulaires l et m est

$$\psi_{n,l,m} = Y_{l,m}(\theta, \phi)F_{n,l}(\rho), \tag{19.52}$$

avec

$$\rho F_{n,l}(\rho) = e^{-\alpha\rho} \sum_{k=l+1}^{n} a_k \rho^k. \tag{19.53}$$

Les coefficients a_k sont obtenus à partir de (19.50). Nous avons finalement une description complète des états d'un atome d'hydrogène.

19-5 Les fonctions d'onde pour l'hydrogène

Passons en revue ce que nous avons découvert. Les états qui satisfont à l'équation de Schrödinger pour un électron dans un champ coulombien sont caractérisés par les trois nombres quantiques n, l, m, tous entiers. La distribution angulaire correspondant à l'amplitude de l'électron ne peut avoir que certaines formes; ce sont les $Y_{l,m}$. Elles sont caractérisées par les indices l, *nombre quantique de moment cinétique total et* m, *nombre quantique «magnétique»* dont les valeurs possibles vont de $-l$ à $+l$. Pour chaque configuration angulaire, diverses distributions radiales $F_{n,l}(r)$ de l'amplitude de l'électron sont possibles; elles sont caractérisées par *le nombre quantique principal* n – lequel peut aller de $l+1$ à ∞. L'énergie de l'état ne dépend que de n et croît avec n.

L'état d'énergie le plus bas est un état s. Il a $l=0$, $n=0$ et $m=0$. C'est un état «non dégénéré» – il n'y en a qu'un de cette énergie – et sa fonction d'onde a la symétrie sphérique. L'amplitude pour trouver l'électron a son maximum au centre, puis elle décroît de façon monotone lorsque l'on s'éloigne du centre. On peut se représenter l'amplitude de l'électron comme une tache – voyez la Fig. 19-6 (a).

Il y a d'autres états s dont les énergies sont plus élevées avec $n=2, 3, 4, \ldots$ A chaque énergie, il n'y a qu'une version ($m=0$), et toutes sont à symétrie sphérique. Ces états ont des amplitudes dont le signe s'inverse une ou plusieurs fois lorsque r augmente. Il y a $n-1$ surfaces nodales sphériques – ce sont les lieux des points où ψ passe par zéro. L'état $2s$ par exemple ($l=0$, $n=2$) se présente comme indiqué sur le schéma de la Fig. 19-6 (b). (Les zones sombres indiquent les régions où l'amplitude est grande et les signes + et − indiquent les phases relatives de l'amplitude.) Les niveaux d'énergie des états s sont indiqués dans la première colonne de la Fig. 19-7.

Ensuite, il y a les états p – avec $l=1$. Pour chaque n – égal à 2 ou plus – il y a trois états de même énergie, pour $m=+1$, $m=0$ et $m=-1$ respectivement. Les niveaux d'énergie sont indiqués dans la Fig. 19-7. Les dépendances angulaires de ces états sont données dans le tableau 19-1. Par exemple, pour $m=0$, si l'amplitude est positive

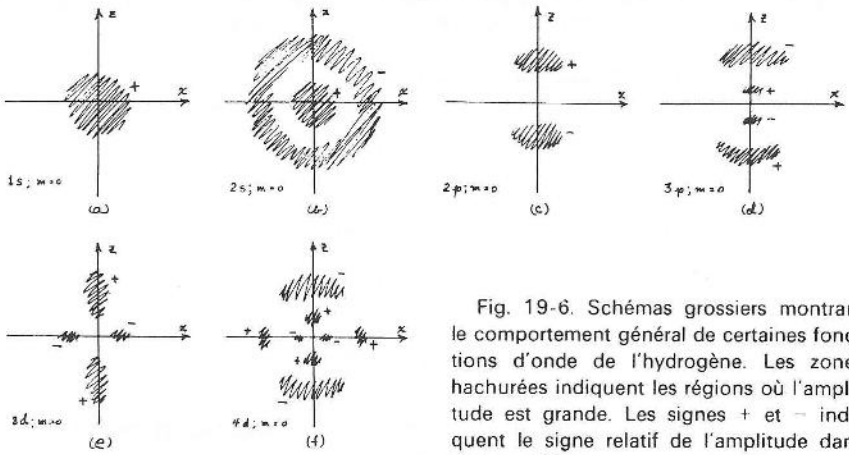


Fig. 19-6. Schémas grossiers montrant le comportement général de certaines fonctions d'onde de l'hydrogène. Les zones hachurées indiquent les régions où l'amplitude est grande. Les signes + et − indiquent le signe relatif de l'amplitude dans chaque région.

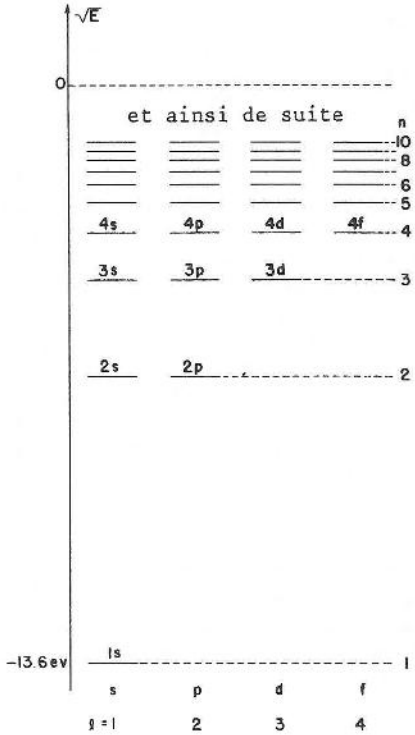


Fig. 19-7. Le diagramme des niveaux d'énergie pour l'hydrogène.

au voisinage de $\theta = 0$, elle sera négative au voisinage de $\theta = 180°$. Il y a un plan nodal qui coïncide avec le plan xy. Pour $n > 2$, il y a aussi des lieux nodaux sphériques. L'amplitude pour $n = 2$, $m = 0$ est schématisée dans la Fig. 19-6 (c) et la fonction d'onde pour $n = 3$, $m = 0$ est montrée dans la Fig. 19-6 (d).

Vous pourriez penser que, puisque m représente une sorte d'« orientation » dans l'espace, les distributions pour $m = +1$ devraient être similaires, avec des maximums d'amplitudes le long de l'axe x ou de l'axe y. En est-il ainsi? Eh bien non. Mais, comme nous avons trois états de même énergie, toute combinaison linéaire de ces états sera aussi un état stationnaire de même énergie. Il se trouve que l'état « x » – celui qui correspond à l'état « z » ($m = 0$) de la Fig. 19-6 (c) – est une combinaison linéaire des états $m = +1$ et $m = -1$. L'état « y » correspondant en est une autre combinaison. De façon plus explicite

$$\text{“}z\text{”} = |1, 0\rangle, \quad \text{“}x\text{”} = \frac{|1, +1\rangle + |1, -1\rangle}{\sqrt{2}}, \quad \text{“}y\text{”} = \frac{|1, +1\rangle - |1, -1\rangle}{i\sqrt{2}}.$$

Tous ces états ont la même configuration par rapport à leur axe particulier.

Les états $d(l = 2)$ ont cinq valeurs de m possibles pour chaque énergie; l'énergie la plus faible a $n = 3$. Les niveaux se distribuent comme indiqué dans la Fig. 19-7. Les dépendances angulaires

deviennent plus compliquées. Par exemple, les états avec $m = 0$ ont deux surfaces nodales coniques, la phase de la fonction d'onde inverse donc son signe de + à − puis de − à +, lorsqu'on décrit un arc de cercle du pôle nord au pôle sud. La forme de l'amplitude est grossièrement représentée en (e) et (f) de la Fig. 19-6 pour les états $m = 0$ avec $n = 3$ et 4. Il y a cette fois encore des surfaces nodales sphériques pour les n plus élevés.

Nous n'allons pas continuer à décrire les divers états possibles. Vous trouverez des descriptions plus détaillées des fonctions d'onde de l'hydrogène dans de nombreux livres. Voici deux bonnes références: L. Pauling et E. B. Wilson, *Introduction à la mécanique quantique*, McGraw-Hill (1935); et R. B. Leighton, *Principes de la physique moderne*, McGraw-Hill (1959). Vous y trouverez des graphiques de certaines de ces fonctions et des représentations descriptives de nombreux états.

Nous voudrions mentionner une propriété caractéristique des fonctions d'onde de grande valeur de l: pour $l > 0$ les amplitudes sont nulles au centre. Ce n'est pas surprenant: il est en effet difficile pour un électron d'avoir un moment cinétique lorsque son bras de levier est très faible. Pour cette raison, plus l est grand, plus les amplitudes sont « repoussées » loin du centre. Si vous regardez de quelle façon les fonctions radiales $F(r)$ varient pour les faibles r, vous trouvez, d'après (19.53):

$$F_{n,l}(r) \approx r^l.$$

Une telle dépendance en r signifie qu'il vous faut aller d'autant plus loin de $r = 0$, que l est grand, avant d'obtenir une amplitude appréciable. Notons que ce comportement est déterminé par le terme de force centrifuge dans l'équation radiale, et la même chose aura lieu pour tout potentiel variant plus lentement que $1/r^2$ au voisinage des r faibles – ce qui est le cas de la plupart des potentiels atomiques.

19-6 La table périodique

Nous voudrions maintenant appliquer d'une manière approchée la théorie de l'atome d'hydrogène, pour en tirer une certaine compréhension de la table périodique des éléments qu'utilisent les chimistes. Pour un élément de numéro atomique Z, il y a Z électrons maintenus ensemble par l'attraction électrique du noyau, mais une répulsion mutuelle s'exerce entre les électrons. Pour obtenir une solution exacte, il nous faudrait résoudre l'équation de Schrödinger pour Z électrons dans un champ coulombien. L'équation pour l'hélium est

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2\psi + \nabla_2^2\psi) + \left(-\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}\right)\psi,$$

où ∇_1^2 est un laplacien qui agit sur $\mathbf{r}_1$, c'est-à-dire la coordonnée de l'un des électrons; ∇_2^2 agit sur $\mathbf{r}_2$; et $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. (Nous négligeons à nouveau le spin des électrons.) Pour obtenir les états stationnaires et les niveaux d'énergie, il nous faudrait trouver des solutions de la forme

$$\psi = f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)e^{-(i/\hbar)Et}.$$

La dépendance géométrique est contenue dans f qui est une fonction à six variables – à savoir les positions simultanées des deux électrons. Personne n'a su trouver une solution

analytique, bien que l'on ait pu obtenir des solutions, par des méthodes numériques, pour les états d'énergies les plus basses.

Avec 3, 4 ou 5 électrons, il n'y a aucun espoir d'obtenir des solutions exactes et on ne peut pas aller jusqu'à prétendre que la mécanique quantique a fourni une explication précise de la table périodique. Pourtant, il est possible, même avec une approximation grossière – et en arrangeant un peu les choses – de comprendre au moins qualitativement un grand nombre des propriétés chimiques qui se manifestent le long de la table périodique.

Les propriétés chimiques des atomes sont déterminées principalement par leurs états d'énergie minimum. Pour trouver ces états et leur énergie, nous pouvons utiliser la théorie approchée suivante. D'abord, nous négligeons le spin de l'électron, à cela près que nous adoptons quand même le principe d'exclusion en admettant que tout état électronique donné ne peut être occupé que par un seul électron. Cela signifie que toute configuration orbitale donnée peut avoir jusqu'à *deux* électrons – l'un de spin en haut, et l'autre de spin en bas. Ensuite, dans une première approximation, nous laissons de côté *les détails* des interactions entre les électrons et nous disons que chaque électron se déplace dans un *champ central* qui est le champ combiné du noyau et de tous les autres électrons. Pour le néon, qui a 10 électrons, nous disons que chaque électron voit un potentiel moyen dû au noyau et aux neuf autres électrons. Nous supposons donc que le $V(r)$ dans l'équation de Schrödinger pour chaque électron est un champ en $1/r$ modifié par une densité de charge à symétrie sphérique provenant des autres électrons.

Dans ce modèle, chaque électron agit comme une particule indépendante. La dépendance angulaire de sa fonction d'onde sera exactement la même que celles que nous avons eues pour l'atome d'hydrogène. Il y aura des états s, des états p et ainsi de suite; et ils auront les diverses valeurs de m possibles. $V(r)$ n'étant plus en $1/r$, la partie radiale des fonctions d'onde sera quelque peu différente, tout en demeurant qualitativement semblable et nous continuerons d'avoir le même nombre quantique radial n. Les énergies des états seront aussi quelque peu différentes.

H

Avec cette méthode, voyons ce que nous obtenons. L'état fondamental de l'hydrogène a $l = m = 0$ et $n = 1$; nous disons que la configuration de l'électron est $1s$. L'énergie est $-13{,}6$ ev. Cela signifie qu'il faut 13,6 électronsvolts pour arracher l'électron à l'atome. Ceci s'appelle l'« énergie d'ionisation » $\geqslant$. Si l'énergie d'ionisation est grande, il en résulte qu'il est plus difficile d'arracher l'électron et, de manière générale, que le matériau est chimiquement moins actif.

He

Prenons maintenant l'hélium. Les électrons peuvent être tous les deux dans l'état le plus bas (l'un avec le spin vers le haut et l'autre vers le bas). Pour cet état, l'électron se déplace dans un potentiel qui, aux faibles r, est semblable à un champ coulombien pour $z = 2$ et devient, pour les grands r, semblable à un champ coulombien pour $z = 1$. Le résultat est un état $1s$ « de type hydrogène » avec une énergie un peu plus basse. Les deux électrons occupent des états $1s$ identiques ($l = 0$, $m = 0$). L'énergie d'ionisation observée (pour enlever *un* électron) est 24,6 électrons-volts. La « couche » $1s$ étant maintenant remplie – nous n'y admettons que deux électrons – le système n'a pratiquement pas tendance à attirer un électron d'un autre atome. L'hélium est chimiquement inerte.

Li

Le noyau de lithium a une charge de 3. Les états d'électron seront à nouveau de type hydrogène et les trois électrons occuperont les trois niveaux d'énergie les plus bas. Deux iront dans des états 1*s* et le troisième dans un état $n = 2$. Mais avec $l = 0$ ou $l = 1$? Dans l'hydrogène, ces états ont la même énergie, mais ce n'est pas le cas pour d'autres atomes, et pour la raison suivante. Souvenez-vous que l'état 2*s* a une amplitude non nulle pour être auprès du noyau, tandis qu'elle est nulle pour l'état 2*p*. Cela implique qu'un électron 2*s* sera relativement sensible à la triple charge électrique du noyau de lithium tandis qu'un électron 2*p* restera au-dehors, là où le champ est semblable à un champ coulombien pour une charge simple. L'attraction supplémentaire diminue l'énergie de l'état 2*s* par rapport à l'état 2*p*. Les niveaux d'énergie seront à peu près comme indiqué dans la Fig. 19-8 – figure que vous devriez comparer avec le diagramme correspondant pour l'hydrogène (Fig. 19-7). Ainsi, l'atome de lithium aura deux électrons dans des états 1*s* et un dans un état 2*s*. L'électron 2*s* ayant une énergie plus grande qu'un électron 1*s*, il est plus facile à arracher. L'énergie d'ionisation du lithium n'est que de 5,4 électrons volts; et cet élément est chimiquement très actif.

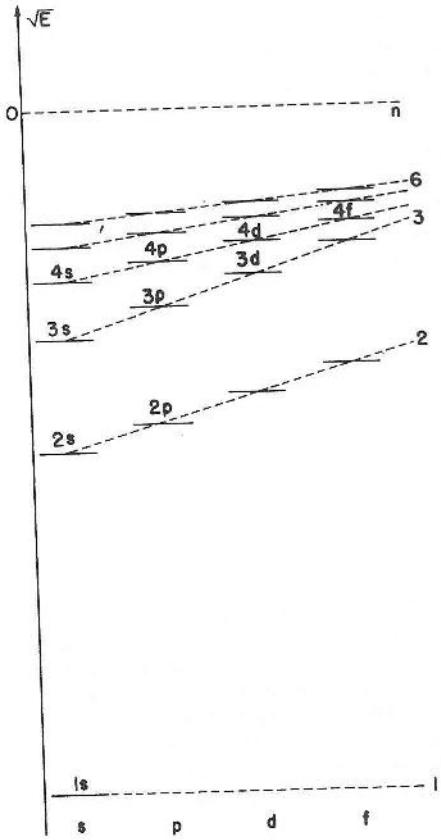


Fig. 19-8. Schéma des niveaux d'énergie pour un électron atomique, lorsque d'autres électrons sont présents. (L'échelle n'est *pas* la même que dans la Fig. 19-7.)

Tableau 19-2

Les configurations des électrons pour les 36 premiers éléments

Z	Élément	W_I(ev)	Configuration des électrons									
			$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$
1	H *hydrogène*	13.6	1									
2	He *hélium*	24.6	2									
3	Li *lithium*	5.4		1								
4	Be *béryllium*	9.3		2								
5	B *bore*	8.3		2	1							
6	C *carbone*	11.3	REMPLIE	2	2		Nombre d'électrons					
7	N *azote*	14.5	(2)	2	3		dans chaque état					
8	O *oxygène*	13.6		2	4							
9	F *fluor*	17.4		2	5							
10	Ne *néon*	21.6		2	6							
11	Na *sodium*	5.1				1						
12	Mg *manganèse*	7.6				2						
13	Al *aluminium*	6.0				2	1					
14	Si *silicium*	8.1	—REMPLIE—			2	2					
15	P *phosphore*	10.5				2	3					
16	S *soufre*	10.4	(2)	(8)		2	4					
17	Cl *chlore*	13.0				2	5					
18	A *argon*	15.8				2	6					
19	K *potassium*	4.3							1			
20	Ca *calcium*	6.1							2			
21	Sc *scandium*	6.5						1	2			
22	Ti *titanium*	6.8						2	2			
23	V *vanadium*	6.7	——REMPLIE——					3	2			
24	Cr *chrome*	6.8						5	1			
25	Mn *manganèse*	7.4	(2)	(8)		(8)		5	2			
26	Fe *fer*	7.9						6	2			
27	Co *cobalt*	7.9						7	2			
28	Ni *nickel*	7.6						8	2			
29	Cu *cuivre*	7.7						10	1			
30	Zn *zinc*	9.4						10	2			
31	Ga *gallium*	6.0							2	1		
32	Ge *germanium*	7.9	——REMPLIE——						2	2		
33	As *arsenic*	9.8							2	3		
34	Se *sélénium*	9.7	(2)	(8)		(18)			2	4		
35	Br *brome*	11.8							2	5		
36	Kr *krypton*	14.0							2	6		

Vous voyez donc comment les choses se présentent; nous avons donné dans le tableau 19-2 une liste des 36 premiers éléments en montrant pour chaque atome les états occupés par les électrons dans l'état le plus bas. Le tableau donne aussi l'énergie d'ionisation pour l'électron le plus faiblement lié et le nombre d'électrons qui occupent chaque « couche » – une couche étant l'ensemble des états de même n. Comme les états de divers l ont des énergies différentes, à chaque l correspondra une « sous-couche » de $2(2l+1)$ états possibles (qui diffèrent entre eux par la valeur de m et l'orientation du spin). Ils ont tous la même énergie – compte non tenu de très petits effets que nous négligeons.

Be

Le béryllium est comme le lithium, sauf qu'il a deux électrons dans l'état $2s$ (les deux autres remplissant la couche $1s$).

de B à Ne

Le bore a cinq électrons; le cinquième doit aller dans un état $2p$. Il y a $2 \times 3 = 6$ différents états $2p$, nous pouvons donc continuer d'y ajouter des électrons jusqu'à ce qu'on atteigne 6. Cela nous mène jusqu'au néon. Au fur et à mesure que nous ajoutons ces électrons, nous augmentons Z, l'ensemble de la distribution d'électrons est attirée de plus en plus près du noyau et l'énergie des états $2p$ descend de plus en plus bas. Quand on en arrive au néon, l'énergie d'ionisation a atteint 21,6 volts. Le néon n'abandonne pas facilement un électron; n'ayant pas non plus de case de faible énergie à remplir, il ne cherchera pas à se saisir d'un électron supplémentaire. Le néon est chimiquement inerte. Par contre le fluor possède, lui, une case vide et donc un état de faible énergie dans lequel peut tomber un électron; le fluor est par conséquent extrêmement actif dans les réactions chimiques.

de Na à A

Avec le sodium, le onzième électron peut commencer une nouvelle couche – celle de l'état $3s$. Le niveau d'énergie de cet état est beaucoup plus élevé; l'énergie d'ionisation dégringole, et le sodium est un constituant chimique actif. Depuis le sodium jusqu'à l'argon, les états s et p de $n = 3$ se remplissent comme pour les états de $n = 2$ depuis le lithium jusqu'au néon. Les configurations angulaires des électrons sur la couche externe non remplie se correspondent et les énergies d'ionisation sont très similaires. Vous voyez pourquoi les propriétés chimiques se répètent lorsque l'on parcourt la liste des éléments par numéros atomiques croissants. Le magnésium se comporte chimiquement tout à fait comme le béryllium, le silicium comme le carbone, et le chlore comme le fluor. L'argon est inerte tout comme le néon.

Vous avez peut-être remarqué une petite irrégularité dans la séquence des énergies d'ionisation quand on va du lithium au néon, irrégularité que l'on retrouve dans la séquence allant du sodium à l'argon. Le dernier électron est un peu moins lié à l'atome d'oxygène que ce qu'on aurait pu penser. Et de même pour le soufre. Pourquoi en est-il ainsi? Pour le comprendre, il nous faut introduire une toute petite partie des effets des interactions entre électrons individuels. Imaginez ce qui se passe quand nous introduisons le premier électron $2p$ dans l'atome de bore. Il y a six possibilités: trois états p avec chacun deux spins. Supposez que l'électron aille dans l'état $m = 0$ avec son spin en haut; l'état $m = 0$ est aussi celui que nous avons appelé état « z » car il enserre l'axe z. Que va-t-il se passer pour le carbone? Nous allons avoir deux électrons $2p$; si l'un d'eux occupe l'état z

où ira le second? Son énergie sera plus faible s'il se tient éloigné du premier, ce qui le conduit à occuper l'état, disons, x de la couche $2p$. (Vous vous souvenez que cet état est simplement une combinaison linéaire des états $m = +1$ et $m = -1$.) Quand nous en arrivons à l'azote les trois électrons $2p$ se situent de façon à minimiser l'énergie de répulsion mutuelle; ils se répartissent donc suivant les trois configurations «x», «y» et «z». Mais pour l'oxygène, c'est la bagarre. Le quatrième électron doit aller – dans l'un des états déjà occupés – en orientant son spin en sens opposé. Il est fortement repoussé par le premier occupant et son énergie ne sera pas aussi faible qu'elle pourrait l'être autrement; il est donc plus facile de l'arracher. Ceci explique la rupture de séquence dans les énergies de liaisons, une première fois entre l'azote et l'oxygène et, plus tard, entre le phosphore et le silicium.

de K à Zn

Au-delà de l'argon, vous pourriez penser que les électrons devraient commencer à remplir les états $3d$. Ce n'est pas le cas. Comme nous l'avons expliqué plus haut – et illustré dans la Fig. 19-7 – les états de plus fort moment cinétique ont des énergies rehaussées. Quand on en arrive à l'état $3d$, l'énergie est un peu au-dessus de celle de l'état $4s$. Pour le potassium, l'électron va donc dans l'état $4s$. Vient ensuite le calcium, pour lequel cette couche est remplie (avec deux électrons); puis l'état $3d$ commence à se remplir avec le scandium, le titanium et le vanadium.

Les énergies des états $3d$ et $4s$ sont si voisines qu'il faut peu de choses pour faire pencher la balance d'un côté ou de l'autre. Quand il nous faut mettre quatre électrons dans les états $3d$, leur répulsion rehausse l'énergie de l'état $4s$ juste assez pour qu'elle dépasse un peu celle du $3d$; l'un des électrons change alors de camp. Pour le chrome, nous n'obtenons pas la combinaison 4,2 à laquelle on aurait pu s'attendre, mais bien une combinaison 5,1. Un nouvel électron ajouté pour former le manganèse complète à nouveau la couche $4s$; ensuite, les états de la couche $3d$ sont occupés les uns après les autres jusqu'à ce qu'on atteigne le cuivre.

Comme les couches externes du manganèse, du fer, du cobalt et du nickel ont les mêmes configurations, leur propriétés chimiques seront assez semblables. (Cet effet est beaucoup plus prononcé pour les terres rares qui ont toutes la même couche externe; la couche interne qui se remplit progressivement a beaucoup moins d'influence sur leurs propriétés chimiques.)

Pour le cuivre, un électron est dérobé à la couche $4s$, ce qui permet de compléter la couche $3d$. L'énergie de la combinaison 10,1 est cependant si voisine de l'énergie pour 9,2, qu'il suffit parfois de la proximité d'un autre atome pour faire pencher la balance en faveur de 9,2. Pour cette raison, les deux électrons du cuivre sont presque équivalents et le cuivre peut avoir ou bien la valence 1 ou bien la valence 2. (Il se comporte parfois comme si les électrons étaient dans la combinaison 9,2.) Des choses similaires se produisent en d'autres endroits ce qui explique que d'autres métaux, tel que le fer, se combinent chimiquement avec l'une ou l'autre valence. Au niveau du zinc, les couches $3d$ et $4s$ sont l'une et l'autre définitivement remplies.

de Ga à Kr

Du gallium au krypton, la séquence se poursuit normalement par le remplissage de la couche $4p$. Les couches externes, les énergies et les propriétés chimiques reproduisent les situations que l'on a du bore au néon et de l'aluminium à l'argon.

Le krypton, de même que l'argon et le néon, est ce qu'on appelle un « gaz noble ». Tous les trois sont chimiquement « inertes ». La raison en est simplement que, ayant des couches remplies, d'énergie relativement faible, ils ont rarement avantage d'un point de vue énergétique à s'adjoindre d'autres éléments. Le fait d'avoir une couche remplie n'est pas déterminant: le béryllium et le magnésium ont des couches *s* remplies, mais l'énergie de ces couches est trop haute pour qu'ils soient stables. De même, on aurait pu s'attendre à un autre élément « noble » au niveau du nickel, si du moins l'énergie de la couche 3*d* avait été plus basse (ou celle du 4*s* plus élevée). Par ailleurs, le krypton n'est pas tout à fait inerte; il peut former avec le chlore un composé faiblement lié.

Pensant que notre échantillon a montré les caractéristiques essentielles de la table périodique, nous ne continuerons pas au-delà de l'élément numéro 36 – il en reste encore environ soixante-dix!

Nous voudrions mentionner encore un autre point: non seulement nous pouvons comprendre dans une certaine mesure les valences, mais nous pouvons aussi dire quelque chose sur les propriétés directionnelles des liaisons chimiques. Prenez un atome tel que l'oxygène, avec quatre électrons 2*p*. Les trois premiers vont occuper les états « *x* », « *y* » et « *z* » et le quatrième va s'installer en double dans l'un de ces états, laissant donc deux places vacantes – disons « *x* » et « *y* ». Regardons ce qui se passe dans H_2O. Chacun des deux hydrogènes est disposé à partager un électron avec l'oxygène, permettant à celui-ci de remplir une couche. Ces électrons auront tendance à aller dans les places libres en « *x* » et en « *y* ». Dans la molécule d'eau, les deux atomes d'hydrogène devraient donc former un angle droit par rapport au centre de l'oxygène. L'angle est en fait de 105°. Nous pouvons même comprendre pourquoi l'angle est plus grand que 90°. Du fait qu'ils ont partagé leurs électrons avec l'oxygène, les hydrogènes se retrouvent avec une certaine charge positive. La répulsion électrique exerce une « contrainte » sur les fonctions d'onde, ce qui agrandit l'angle jusqu'à 105°. La même situation se retrouve dans H_2S. Mais l'atome de soufre étant plus grand, les deux atomes d'hydrogène sont plus loin l'un de l'autre, la répulsion est moins forte et l'angle n'est alors que de 93°. Le sélénium est plus grand encore de sorte que dans H_2Se, l'angle est très voisin de 90°.

Nous pouvons faire appel aux mêmes raisonnements pour comprendre la géométrie de l'ammoniac H_3N. L'azote a de la place pour trois électrons 2*p* supplémentaires, les trois places étant respectivement des états de type « *x* », « *y* » et « *z* ». Les trois hydrogènes devraient s'installer suivant trois directions orthogonales. Les angles formés sont en fait un peu plus grands que 90° – à cause de la répulsion électrique – mais au moins, nous voyons pourquoi la molécule de H_3N n'est pas plane. Les angles dans le phosphène H_3P, sont proches de 90°, ils en sont plus proches encore dans H_3As. Quand nous avons décrit la molécule de NH_3 comme un système à deux états, nous l'avons supposé non plane. Et la non-planéité est ce qui rend possible le maser à ammoniac. Nous voyons donc que même la forme peut se comprendre à partir de la mécanique quantique.

L'équation de Schrödinger a été l'un des plus grands triomphes de la physique. En fournissant la clef du mécanisme qui gouverne la structure atomique, elle a donné une explication des spectres atomiques, de la chimie et de la nature de la matière.

20

Les opérateurs

20-1 Opérations et opérateurs

20-2 L'énergie moyenne

20-3 L'énergie moyenne d'un atome

20-4 L'opérateur de position

20-5 L'opérateur d'impulsion

20-6 Le moment cinétique

20-7 La variation des moyennes avec le temps

20-1 Opérations et opérateurs

Tout ce que nous avons fait jusqu'à maintenant en mécanique quantique pouvait être traité avec l'algèbre ordinaire, même si de temps à autre nous avons utilisé, pour vous les montrer, certaines manières particulières d'écrire les quantités et équations quantiques. Nous voudrions vous en dire un peu plus sur certaines méthodes mathématiques intéressantes et utiles pour la description des choses quantiques. Il y a beaucoup de façons d'aborder la mécanique quantique et la plupart des livres utilisent une approche différente de la nôtre. Lorsque vous allez vous mettre à lire d'autres livres, il vous sera peut-être difficile de faire immédiatement la jonction entre ce que vous y trouverez et ce que nous avons fait. Dans ce chapitre, nous allons obtenir certains résultats utiles, mais le but essentiel sera de vous parler de quelques-unes des diverses méthodes utilisées pour écrire la même physique. En les connaissant, vous devriez pouvoir mieux comprendre ce que disent d'autres gens. Au début, quand les gens se sont mis à travailler la mécanique quantique, ils écrivaient toutes les équations en termes des composantes x, y et z. Puis quelqu'un est arrivé en faisant remarquer que toute l'écriture serait bien simplifiée si l'on inventait la notation vectorielle. Il est vrai qu'au moment où il faut extraire un résultat, vous avez souvent à reconvertir les vecteurs en leurs composantes. Mais, en général, il est beaucoup plus facile de savoir où l'on en est lorsqu'on travaille avec des vecteurs et les calculs sont souvent beaucoup plus faciles à faire. Nous avons pu écrire beaucoup de choses de manière plus simple en utilisant l'idée de « vecteur d'état ». Le vecteur d'état $|\psi\rangle$ n'a, bien sûr, rien à voir avec les vecteurs géométriques à trois dimensions, mais c'est un symbole abstrait que l'on *identifie avec l'état physique* dont le « nom » est ψ. Cette idée est utile car les lois quantiques peuvent s'écrire sous forme d'équations algébriques en termes de ces symboles.

Prenez, par exemple, notre loi fondamentale, selon laquelle tout état peut se construire à partir d'une combinaison linéaire des états de base; on peut l'écrire:

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i \, |i\rangle, \tag{20.1}$$

où les C_i sont des nombres ordinaires (complexes) – ce sont les amplitudes $C_i = \langle i | \psi \rangle$ – tandis que $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$ et ainsi de suite, sont les états de base dans une certaine base, ou *représentation*.

Si vous prenez un certain état physique et si vous lui faites subir quelque chose – par exemple une rotation ou bien une certaine attente Δt – vous obtenez un état différent. Nous disons que « l'action d'une opération sur un état produit un nouvel état ». Nous pouvons exprimer la même idée par une équation:

$$|\phi\rangle = \hat{A} \, |\psi\rangle. \tag{20.2}$$

Une opération sur un état produit un autre état. L'*opérateur* $\hat{A}$ représente une opération particulière. Quand on a réalisé cette opération sur un état $|\psi\rangle$ quelconque, un autre état, disons $|\phi'\rangle$, est alors produit.

Que veut dire l'équation (20.2)? Nous la *définissons* de cette façon. Si vous multipliez l'équation par $\langle i|$ et si vous développez $|\psi\rangle$ selon l'Eq. (20.1), vous obtenez

$$\langle i \, | \, \phi \rangle = \sum_j \langle i \, | \, \hat{A} \, | \, j \rangle \langle j \, | \, \psi \rangle. \tag{20.3}$$

(Les états $|j\rangle$ font partie du même ensemble que les $|i\rangle$.) Nous avons maintenant une simple équation algébrique. Les nombres vous disent quelle quantité de chaque état de base vous trouverez dans $|\psi\rangle$; ces nombres sont donnés en termes d'une superposition linéaire des $|j\rangle$, c'est-à-dire des amplitudes pour que vous trouviez $|\psi\rangle$ dans chaque état de base. Les nombres $\langle i | \hat{A} | j \rangle$ sont simplement les coefficients qui vous disent quelle quantité de $\langle j | \psi \rangle$ entre dans chaque somme. L'opérateur est décrit numériquement par l'ensemble des nombres – ou matrice –

$$A_{ij} \equiv \langle i \, | \, \hat{A} \, | \, j \rangle. \tag{20.4}$$

L'Eq. (20.2) est donc une expression raffinée de l'Eq. (20.3). En réalité c'est un peu plus que cela; elle implique quelque chose d'autre. Dans l'Eq. (20.2) nous ne faisons référence à aucun ensemble d'états de base. L'Eq. (20.3) est une image de l'Eq. (20.2), en termes d'un certain ensemble d'états de base. Mais, comme vous le savez, vous pouvez utiliser n'importe quel ensemble. Et cette idée est contenue dans l'Eq. (20.2). L'écriture opérationnelle évite de faire un choix. Bien sûr, quand vous voulez être concrets, il vous faut faire le choix d'*un* ensemble. Quand vous faites un choix, vous utilisez l'Eq. (20.3). L'équation opérationnelle (20.2) est donc une manière plus abstraite d'exprimer l'équation *algébrique* (20.3). La différence est à peu près la même qu'entre

$$\boldsymbol{c} = \boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}$$

et

$$c_x = a_y b_z - a_z b_y, \qquad c_y = a_z b_x - a_x b_y, \qquad c_z = a_x b_y - a_y b_x.$$

La première expression est beaucoup plus pratique. Mais lorsque vous voulez des résultats, il vous faut en fin de compte donner les composantes par rapport à un certain ensemble d'axes. De même, si vous voulez pouvoir dire ce que vous entendez par $\hat{A}$, il vous faudra être en mesure de donner la matrice A_{ij} en termes d'un *certain* ensemble d'états de base. Pour autant que vous ayez à l'esprit un certain ensemble A_{ij}, l'Eq. (20.2) a exactement le même sens que l'Eq. (20.3). (Vous devez aussi vous rappeler qu'une fois connue la matrice correspondant à un ensemble particulier d'états de base, vous pouvez toujours calculer la matrice qui va avec tout autre état de base. Vous pouvez transformer la matrice lorsque vous passez d'une représentation à une autre.)

L'équation opérationnelle (20.2) ouvre aussi la voie à une nouvelle manière de penser. Si vous avez un certain opérateur $\hat{A}$, vous pouvez le faire agir sur n'importe quel état $|\psi\rangle$ pour créer un nouvel état $\hat{A}|\psi\rangle$. Parfois, l'« état » obtenu de cette façon sera très spécial – il peut ne pas représenter une situation *physique* que nous ayons quelque chance de rencontrer dans la nature. (Par exemple, vous pouvez obtenir un état dont la normalisation ne soit pas telle qu'il représente un électron.) En d'autres termes, nous pouvons parfois obtenir des « états » qui ne sont que des artifices mathématiques. De tels « états » artificiels peuvent pourtant être utiles, par exemple, comme étape intermédiaire d'un calcul.

Nous avons déjà montré beaucoup d'opérateurs de mécanique quantique. Nous avons eu l'opérateur de rotation $\hat{R}_y(\theta)$ qui se saisit d'un état $|\psi\rangle$ pour produire un nouvel état qui n'est autre que l'ancien, vu d'un référentiel ayant subi une rotation. Nous avons eu l'opérateur de parité (ou d'inversion) $\hat{P}$, qui fabrique un nouvel état en inversant le signe de toutes les coordonnées. Nous avons eu les opérateurs $\hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_y$ et $\hat{\sigma}_z$ pour des particules de spin un demi.

L'opérateur $\hat{J}_z$ a été défini au chapitre 17 en termes de l'opérateur de rotation pour un petit angle ϵ.

$$\hat{R}_z(\epsilon) = 1 + \frac{i}{\hbar}\,\epsilon\,\hat{J}_z. \tag{20.5}$$

Cela veut simplement dire que

$$\hat{R}_z(\epsilon)\,|\psi\rangle = |\psi\rangle + \frac{i}{\hbar}\,\epsilon\,\hat{J}_z\,|\psi\rangle. \tag{20.6}$$

$\hat{J}_z|\psi\rangle$ est ici $h/i\epsilon$ fois l'état que vous obtenez, si vous faites tourner $|\psi\rangle$ d'un petit angle ϵ et si vous soustrayez ensuite l'état initial. Ceci représente un « état » qui est la différence de deux états.

Encore un autre exemple. Nous avons eu un opérateur $\hat{p}_x$ – appelé opérateur d'impulsion (composante x) et défini dans une équation du type (20.6). Si $\hat{D}_x(L)$ est l'opérateur qui déplace un état d'une distance L le long de x, $\hat{p}_x$ est alors défini par

$$\hat{D}_x(\delta) = 1 + \frac{i}{\hbar}\,\delta\hat{p}_x, \tag{20.7}$$

où δ est un petit déplacement. Le déplacement de l'état $|\psi\rangle$ d'une petite distance δ le long de x donne un nouvel état $|\psi'\rangle$. Nous disons que ce nouvel état est l'ancien avec un petit morceau en plus

$$\frac{i}{\hbar}\,\delta\hat{p}_x\,|\psi\rangle.$$

Les opérateurs dont nous parlons agissent sur un vecteur d'état tel que $|\psi\rangle$, lequel constitue une description abstraite d'une situation physique. Ils sont tout à fait différents des opérateurs *algébriques* qui agissent sur des fonctions mathématiques. Par exemple, d/dx est un opérateur qui agit sur $f(x)$ en le transformant en une nouvelle fonction: $f'(x) = df/dx$. Il y a aussi l'opérateur algébraique ∇^2. Vous comprenez pourquoi le même mot est utilisé pour les deux types d'opérateurs, mais il vous faut garder à l'esprit qu'ils sont différents. Un opérateur quantique $\hat{A}$ *n'*agit *pas* sur une fonction algébrique, mais sur un vecteur d'état tel que $|\psi\rangle$. Les deux types d'opérateurs sont utilisés en mécanique quantique et souvent même dans des équations similaires, comme vous le verrez un peu plus loin. Comme vous venez tout juste d'aborder la mécanique quantique, il est bon que vous gardiez cette distinction présente à l'esprit. Plus tard, quand tout cela vous sera devenu familier, il vous paraîtra moins important de maintenir une distinction radicale entre les deux types d'opérateurs. En fait, vous verrez que la plupart des livres utilisent la même notation pour les deux!

Nous allons continuer en nous intéressant à certaines choses utiles que vous pouvez faire avec les opérateurs. Mais auparavant, une remarque. Supposez un opérateur $\hat{A}$ dont la matrice dans une certaine base est $A_{ij} = \langle i|\hat{A}|j\rangle$. L'amplitude pour que l'état $\hat{A}|\psi\rangle$ soit aussi dans un certain état $|\phi\rangle$ est $\langle\phi|\hat{A}|\psi\rangle$. Le conjugué complexe de cette amplitude a-t-il une signification? Vous devez être capable de montrer que

$$\langle\phi \mid \hat{A} \mid \psi\rangle^* = \langle\psi \mid \hat{A}^\dagger \mid \phi\rangle, \tag{20.8}$$

où $\hat{A}^\dagger$ (lisez « A croix ») est un opérateur dont les éléments de matrices sont

$$A^\dagger_{ij} = (A_{ji})^*. \tag{20.9}$$

Pour obtenir l'élément i, j de $A^\dagger$, vous allez chercher l'élément j, i de A (les indices sont interchangés) et vous prenez son conjugué complexe. L'amplitude pour que l'état $\hat{A}^\dagger|\phi\rangle$ soit dans $|\psi\rangle$ est complexe conjuguée de l'amplitude pour que $\hat{A}|\psi\rangle$ soit dans $|\phi\rangle$. L'opérateur $\hat{A}^\dagger$ est appelé l'« adjoint hermitique » de $\hat{A}$. De nombreux opérateurs importants de la mécanique quantique ont la particularité suivante: si vous prenez leur adjoint hermitique, vous retombez sur le même opérateur. Si $\hat{B}$ est un opérateur de ce type, on a alors

$$\hat{B}^\dagger = \hat{B},$$

et l'on dit que $\hat{B}$ est son propre adjoint ou encore qu'il est « hermitique ».

20-2 L'énergie moyenne

Jusqu'ici, nous vous avons surtout rappelé des choses que vous connaissiez. Nous voudrions maintenant aborder une nouvelle question. Comment pourriez-vous trouver l'énergie *moyenne* d'un système – disons d'un atome? Si un atome est dans un certain état d'énergie définie et si vous mesurez l'énergie, vous trouverez une certaine énergie E. Si vous refaites la mesure sur toute une série d'atomes, tous choisis dans le même état, toutes ces mesures redonneront E et la moyenne de vos mesures ne pourra être autre que E.

Mais que va-t-il se passer si vous faites cette mesure sur un certain état $|\psi\rangle$ qui *ne* soit *pas* un état stationnaire? Le système n'ayant pas d'énergie définie, une mesure donnera une certaine énergie et la même mesure faite sur un autre atome dans le même état donnera une énergie différente. Qu'allez-vous obtenir pour la moyenne de toute une série de mesures de l'énergie?

Nous pouvons répondre à cette question en projetant l'état $|\psi\rangle$ sur l'ensemble des états d'énergie définie. Pour vous rappeler qu'il s'agit là d'un ensemble de base particulier, nous désignerons ces états par $|\eta_i\rangle$ a une énergie définie E_i. Dans cette représentation,

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i |\eta_i\rangle. \tag{20.10}$$

Si vous faites une mesure de l'énergie et que vous obteniez une certaine valeur E_i, vous avez trouvé que le système était dans l'état η_i. Mais vous pouvez obtenir une valeur différente pour chaque mesure. Quelquefois vous obtiendrez E_1, quelquefois E_2, quelquefois E_3 et ainsi de suite. La *probabilité* pour que vous observiez l'énergie E_1 est tout simplement la probabilité de trouver le système dans l'état $|\eta_1\rangle$; c'est donc le module carré de l'amplitude $C_1 = \langle\eta_1|\psi\rangle$. La probabilité de trouver chacune des énergies possibles E_i est

$$P_i = |C_i|^2. \tag{20.11}$$

Comment ces probabilités sont-elles reliées à la valeur moyenne de toute la série des mesures d'énergie? Imaginons que nous obtenions la série de mesures suivante: E_1, E_7, E_{11}, E_9, E_1, E_{10}, E_7, E_2, E_3, E_9, E_6, E_4 et ainsi de suite. Nous continuons, disons, jusqu'à mille mesures. Quand nous avons fini, nous additionnons toutes les énergies et nous divisons par mille. C'est cela que nous entendons par moyenne. On peut éviter d'avoir à ajouter tous les nombres: vous pouvez compter combien de fois vous avez obtenu E_1, soit N_1 ce nombre, et de même pour E_2 et ainsi de suite; la somme de toutes ces énergies est alors

$$N_1E_1 + N_2E_2 + N_3E_3 + \cdots = \sum_i N_iE_i.$$

L'énergie moyenne est égale à cette somme divisée par le nombre total de mesures, c'est-à-dire la somme N de tous les N_i;

$$E_{\text{moy}} = \frac{\sum_i N_iE_i}{N}. \tag{20.12}$$

Nous avons presque fini. Ce que nous *entendons* par la probabilité qu'une chose arrive, c'est précisément le nombre de fois auquel on s'attend à ce que cette chose arrive, divisé par le nombre total d'essais. Le rapport N_i/N – lorsque N est grand – doit être très proche de P_i, la probabilité de trouver l'état $|\eta_i\rangle$, mais ce ne sera pas exactement P_i à cause des fluctuations statistiques. Désignons par $\langle E\rangle_{\text{moy}}$ l'énergie moyenne prédite (ou « attendue »); nous pouvons dire

$$\langle E\rangle_{\text{moy}} = \sum_i P_iE_i. \tag{20.13}$$

Le même raisonnement s'applique pour toute mesure. La valeur moyenne d'une quantité mesurée doit être égale à

$$\langle A \rangle_{\text{moy}} = \sum_i P_i A_i,$$

où les A_i sont les diverses valeurs possibles de la quantité observée, et les P_i sont les probabilités pour obtenir ces valeurs.

Revenons à notre état quantique $|\psi\rangle$. Son énergie moyenne est

$$\langle E \rangle_{\text{moy}} = \sum_i |C_i|^2 E_i = \sum_i C_i^* C_i E_i. \tag{20.14}$$

Maintenant, regardez cette astuce! D'abord, nous écrivons la somme sous la forme

$$\sum_i \langle \psi \mid \eta_i \rangle E_i \langle \eta_i \mid \psi \rangle. \tag{20.15}$$

Ensuite, nous traitons le $\langle \psi |$ qui se trouve sur la gauche comme un « facteur » commun. Nous pouvons transporter ce facteur devant la somme

$$\langle \psi \mid \left\{ \sum_i \mid \eta_i \rangle E_i \langle \eta_i \mid \psi \rangle \right\}.$$

Cette expression est de la forme

$$\langle \psi \mid \phi \rangle,$$

où l'état $|\phi\rangle$ est un produit de notre cuisine défini par

$$|\phi\rangle = \sum_i \mid \eta_i \rangle E_i \langle \eta_i \mid \psi \rangle. \tag{20.16}$$

C'est, en d'autres termes, l'état que vous obtenez si vous prenez la quantité $E_i \langle \eta_i | \psi \rangle$ de chaque état de base $|\eta_i\rangle$.

Rappelez-vous maintenant de ce que nous entendons par états $|\eta_i\rangle$. Nous avons supposé qu'ils étaient stationnaires et par là nous voulons dire que pour chacun

$$\hat{H} \mid \eta_i \rangle = E_i \mid \eta_i \rangle.$$

Comme E_i est simplement un nombre, le terme de droite est identique à $|\eta_i\rangle E_i$, et la somme en (20.16) est identique à

$$\sum_i \hat{H} \mid \eta_i \rangle \langle \eta_i \mid \psi \rangle.$$

Maintenant i n'apparaît que dans la fameuse combinaison qui se contracte en donnant l'unité, donc

$$\sum_i \hat{H} \mid \eta_i \rangle \langle \eta_i \mid \psi \rangle = \hat{H} \sum_i \mid \eta_i \rangle \langle \eta_i \mid \psi \rangle = \hat{H} \mid \psi \rangle.$$

C'est de la magie! L'Eq. (20.16) est identique à

$$|\phi\rangle = \hat{H}\,|\psi\rangle. \tag{20.17}$$

L'énergie moyenne de l'état $|\psi\rangle$ peut s'écrire très joliment sous la forme

$$\langle E\rangle_{\text{moy}} = \langle\psi\,|\,\hat{H}\,|\,\psi\rangle. \tag{20.18}$$

Pour obtenir l'énergie moyenne, vous faites agir sur $|\psi\rangle$ l'opérateur $\hat{H}$ et vous multipliez ensuite par $\langle\psi|$. Résultat fort simple.

Notre nouvelle formule pour l'énergie moyenne n'est pas seulement jolie. Elle est aussi très utile, car maintenant nous avons besoin de ne rien dire sur aucun ensemble d'états de base. Nous n'avons pas même besoin de connaître tous les niveaux d'énergie possibles. Quand nous en arriverons au calcul explicite, il nous faudra décrire notre état en termes d'un certain ensemble d'états de base, mais si nous connaissons la matrice du hamiltonien H_{ij} pour *cet* ensemble, nous pourrons obtenir l'énergie moyenne. L'Eq. (20.18) nous dit que pour *tout* ensemble d'états de base, l'énergie moyenne peut se calculer à partir de

$$\langle E\rangle_{\text{moy}} = \sum_{ij} \langle\psi\,|\,i\rangle\langle i\,|\,\hat{H}\,|\,j\rangle\langle j\,|\,\psi\rangle, \tag{20.19}$$

où les amplitudes $\langle i|H|j\rangle$ sont simplement les éléments de la matrice H_{ij}.

Vérifions ce résultat sur le cas particulier où les états $|i\rangle$ sont des états d'énergie définie. Pour eux, $\hat{H}|j\rangle = E_j|j\rangle$, de sorte que $\langle i|\hat{H}|j\rangle = E_j\delta_{ij}$ et que

$$\langle E\rangle_{\text{moy}} = \sum_{ij} \langle\psi\,|\,i\rangle E_i\delta_{ij}\langle j\,|\,\psi\rangle = \sum_i E_i\langle\psi\,|\,i\rangle\langle i\,|\,\psi\rangle,$$

ce qui est vrai.

L'Eq. (20.19), incidemment, peut être étendue à d'autres mesures physiques que vous pourriez mettre sous la forme d'un opérateur. Par exemple, $\hat{L}_z$ est l'opérateur de la composante z du moment cinétique $\boldsymbol{L}$. La moyenne de la composante z pour l'état $|\psi\rangle$ est

$$\langle L_z\rangle_{\text{moy}} = \langle\psi\,|\,\hat{L}_z\,|\,\psi\rangle.$$

Une manière de le prouver consiste à penser à une situation où l'énergie est proportionnelle au moment cinétique. Tous les raisonnements s'enchaînent alors de la même façon.

En résumé, si une observable physique A est reliée à un opérateur quantique adéquat $\hat{A}$, la valeur moyenne de A pour l'état $|\psi\rangle$ est donnée par

$$\langle A\rangle_{\text{moy}} = \langle\psi\,|\,\hat{A}\,|\,\psi\rangle. \tag{20.20}$$

Nous voulons dire par là que

$$\langle A\rangle_{\text{moy}} = \langle\psi\,|\,\phi\rangle, \tag{20.21}$$

avec

$$|\phi\rangle = \hat{A}\,|\,\psi\rangle. \tag{20.22}$$

20-3 L'énergie moyenne d'un atome

Supposez que nous voulions l'énergie moyenne d'un atome dans un état décrit par une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$; comment allons-nous la trouver? Pensons d'abord à une situation à une dimension avec un état $|\psi\rangle$ défini par l'amplitude $\langle x|\psi\rangle = \psi(x)$. Notre problème est d'appliquer l'Eq. (20.19) au cas particulier de la représentation d'espace. En suivant notre procédure habituelle, nous remplaçons les états $|i\rangle$ et $|j\rangle$ par $|x\rangle$ et $|x'\rangle$ et nous changeons les sommes en intégrales. Nous obtenons

$$\langle E\rangle_{\text{moy}} = \int\int \langle\psi \mid x\rangle\langle x \mid \hat{H} \mid x'\rangle\langle x' \mid \psi\rangle\, dx\, dx'. \tag{20.23}$$

Cette intégrale peut s'écrire, si nous le voulons, de la manière suivante:

$$\int \langle\psi \mid x\rangle\langle x \mid \phi\rangle\, dx, \tag{20.24}$$

avec

$$\langle x \mid \phi\rangle = \int \langle x \mid \hat{H} \mid x'\rangle\langle x' \mid \psi\rangle\, dx'. \tag{20.25}$$

L'intégrale sur x' dans (20.25) est identique à celle que nous avions en (16.50) et (16.52) au chapitre 16; elle vaut

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + V(x)\psi(x).$$

Nous pouvons donc écrire

$$\langle x \mid \phi\rangle = \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right\}\psi(x). \tag{20.26}$$

Rappelez-vous que $\langle\psi|x\rangle = \langle x|\psi\rangle^* = \psi^*(x)$; en utilisant cette égalité, nous pouvons récrire l'expression de l'énergie moyenne en (20.23) sous la forme

$$\langle E\rangle_{\text{moy}} = \int \psi^*(x)\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V\right\}\psi(x)\, dx. \tag{20.27}$$

Connaissant la fonction d'onde $\psi(x)$, vous pouvez obtenir l'énergie moyenne en faisant cette intégrale. Vous devez commencer à voir comment on passe des idées de vecteur d'état à celles de fonction d'onde et vice versa.

La quantité dans la parenthèse de l'Eq. (20.27) est un opérateur *algébrique**. Nous le désignons par $\hat{\mathcal{H}}$.

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V.$$

* L'« opérateur » $V(x)$ signifie « multiplier par $V(x)$ ».

Avec cette notation, l'Eq. (20.23) devient

$$\langle E\rangle_{\text{moy}} = \int \psi^*(x)\hat{\mathcal{H}}\psi(x)\,dx. \tag{20.28}$$

L'opérateur algébrique défini ici, n'est évidemment pas identique à l'opérateur quantique $\hat{H}$. Le nouvel opérateur agit sur une fonction de la position $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$ pour donner une nouvelle fonction de x, $\phi(x) = \langle x|\phi\rangle$; par contre $\hat{H}$ agit sur un vecteur d'état $|\psi\rangle$ pour donner un autre vecteur d'état $|\phi\rangle$ sans qu'il soit fait référence à une représentation d'espace ou à quelqu'autre représentation. $\hat{\mathcal{H}}$ n'est pas non plus rigoureusement identique à $\hat{H}$, même s'il s'agit d'une représentation d'espace. Si nous décidons de travailler dans une représentation d'espace, nous aurons à interpréter $\hat{H}$ en termes d'une matrice $\langle x|\hat{H}|x'\rangle$, qui doit dépendre des deux « indices » x et x' ; autrement dit, on s'attend – d'après l'Eq. (20.25) – à ce que $\langle x|\phi\rangle$ soit relié à toutes les amplitudes $\langle x|\psi\rangle$ par une intégration. Par contre, nous avons trouvé que $\hat{\mathcal{H}}$ est un opérateur différentiel. Nous avons déjà établi au paragraphe 16-5 la relation entre $\langle x|\hat{H}|x'\rangle$ et l'opérateur algébrique $\hat{\mathcal{H}}$.

Il nous faut ajouter une précision à nos résultats. Nous avons supposé que l'amplitude $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$ était normalisée. Ceci veut dire que l'échelle est choisie de manière à ce que

$$\int |\psi(x)|^2\,dx = 1;$$

et qu'ainsi la probabilité de trouver l'électron *quelque part* est égale à l'unité. Si vous deviez travailler avec un $\psi(x)$ qui ne soit pas normalisé, il vous faudrait écrire

$$\langle E\rangle_{\text{moy}} = \frac{\int \psi^*(x)\hat{\mathcal{H}}\psi(x)\,dx}{\int \psi^*(x)\psi(x)\,dx}. \tag{20.29}$$

C'est la même chose.

Notez la ressemblance entre l'Eq. (20.28) et l'Eq. (20.18). Cette double façon d'écrire un même résultat, se rencontre souvent quand on travaille avec la représentation d'espace. Vous pouvez passer de la première forme à la seconde pour tout opérateur $\hat{A}$ à la condition qu'il soit *local*, c'est-à-dire tel que dans l'intégrale

$$\int \langle x|\hat{A}|x'\rangle\langle x'|\psi\rangle\,dx'$$

puisse s'écrire $\hat{\alpha}\,\psi(x)$, $\hat{\alpha}$ étant un opérateur algébrique différentiel. Il y a des opérateurs pour lesquels ceci n'est pas possible; il vous faudra alors travailler avec les équations fondamentales (20.21) et (20.22).

Vous pouvez facilement étendre ce calcul au cas à trois dimensions. Vous obtiendrez*

$$\langle E\rangle_{\text{moy}} = \int \psi(\boldsymbol{r})\hat{\mathcal{H}}\psi(\boldsymbol{r})\,d\,\text{Vol}, \tag{20.30}$$

* Nous désignons l'élément de volume par d Vol. C'est bien sûr, tout simplement $dx\,dy\,dz$, l'intégrale s'étendant de $-\infty$ à $+\infty$ pour les trois coordonnées.

avec

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r), \tag{20.31}$$

étant entendu que

$$\int |\psi|^2 d\,\mathrm{Vol} = 1. \tag{20.32}$$

Ces mêmes équations peuvent se généraliser sans difficulté au cas de systèmes avec plusieurs électrons, mais nous ne nous encombrerons pas des expressions correspondantes.

A l'aide de l'Eq. (20.30), nous pouvons calculer l'énergie moyenne d'un état atomique même sans en connaître les niveaux d'énergie. Tout ce dont nous avons besoin, c'est de la fonction d'onde. C'est là une loi importante. Nous allons vous parler d'une application intéressante. Supposez que vous vouliez connaître le niveau de l'état le plus bas d'un certain système – disons l'atome d'hélium – mais qu'il soit trop difficile d'obtenir la fonction d'onde à partir de l'équation de Schrödinger, parce qu'il y a trop de variables. Supposez que vous cherchiez à deviner quelle est la fonction d'onde – vous prenez n'importe quelle fonction – et que vous calculiez l'énergie moyenne. Vous utilisez donc l'Eq. (20.29) – généralisée au cas à trois dimensions – pour déterminer quelle énergie moyenne aurait cet atome s'il était réellement dans l'état décrit par cette fonction d'onde. Cette énergie serait certainement supérieure à l'énergie de l'état fondamental, qui est la plus basse qu'un atome peut avoir*. Prenez maintenant une autre fonction et calculez son énergie moyenne. Si elle est plus faible que pour votre premier choix, c'est que vous vous approchez du véritable état d'énergie minimum. Si vous continuez vos essais avec toutes sortes d'états arbitraires, vous saurez trouver des énergies de plus en plus faibles et qui s'approchent de plus en plus près du niveau de l'état le plus bas. Si vous êtes astucieux, vous ferez vos essais avec des fonctions ayant quelques paramètres ajustables. Quand vous calculerez l'énergie, son expression sera fonction de ces paramètres. En les faisant varier de façon à minimiser l'énergie, votre essai s'étendra d'un coup à toute une classe de fonctions. Au bout d'un moment, il vous sera de plus en plus difficile d'obtenir des énergies plus faibles et vous commencerez à être convaincus que vous n'êtes vraiment pas loin du niveau le plus bas possible. C'est précisément de cette manière qu'a été trouvée la solution pour l'atome d'hélium – non pas en cherchant à résoudre une équation différentielle, mais en construisant une fonction contenant un tas de paramètres dont les valeurs sont finalement ajustées de manière à donner la plus faible énergie moyenne possible.

20-4 L'opérateur de position

Quelle est la valeur moyenne de la position d'un électron dans un atome? Pour un état donné $|\psi\rangle$, quelle est la valeur moyenne de la coordonnée x? Nous allons travailler à une dimension et nous vous laisserons le soin de généraliser à trois dimensions ou bien à

* Vous pouvez aussi voir les choses de cette manière. Toute fonction (ou état) peut s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire des états de base, lesquels sont des états d'énergie définie. Dans cette combinaison, il y aura un mélange incluant l'état d'énergie minimum ainsi que des états d'énergie plus élevée; l'énergie moyenne sera donc plus élevée que celle de l'état fondamental.

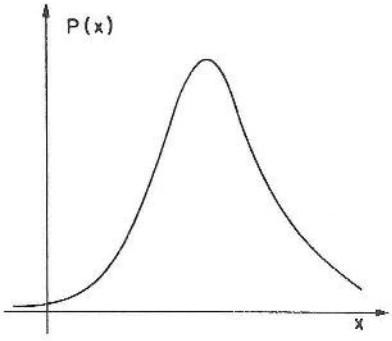


Fig. 20-1. Une courbe de densité de probabilité représentant une particule localisée.

des systèmes avec plus d'une particule. Nous avons un état décrit par $\psi(x)$ et nous faisons à multiples reprises la mesure de x. Quelle est la moyenne? C'est

$$\int xP(x)\,dx,$$

où $P(x)$ est la probabilité pour trouver l'électron dans un petit élément dx au voisinage de x. Supposez que la densité de probabilité $P(x)$ varie avec x comme indiqué dans la Fig. 20-1. C'est près du pic de la courbe que nous aurons le plus de chances de trouver l'électron. La valeur moyenne de x est elle aussi voisine du pic. Elle est en fait juste au centre de gravité de la surface sous la courbe.

Nous avons vu précédemment que $P(x)$ n'est autre que $|\psi(x)|^2 = \psi^*(x)\psi(x)$; nous pouvons donc écrire la moyenne de x sous la forme

$$\langle x\rangle_{\text{moy}} = \int \psi^*(x)x\psi(x)\,dx. \tag{20.33}$$

Notre équation pour $\langle x\rangle_{\text{moy}}$ a la même forme que l'Eq. (20.33). Pour l'énergie moyenne, l'opérateur d'énergie $\hat{\mathcal{H}}$ apparaît entre les deux ψ, et pour la position moyenne, il y a simplement x. (Si vous voulez, nous pouvons considérer x comme l'opérateur algébrique «multiplier par x».) Nous pouvons pousser le parallèlisme plus loin encore, en exprimant la position moyenne dans une forme qui correspond à l'Eq. (20.18). Nous écrivons directement

$$\langle x\rangle_{\text{moy}} = \langle\psi \mid \alpha\rangle \tag{20.34}$$

avec

$$|\alpha\rangle = \hat{x}\,|\psi\rangle, \tag{20.35}$$

et nous cherchons l'opérateur $\hat{x}$ capable de générer cet état $|a\rangle$, ce qui rendra équivalentes les Eq. (20.33) et (20.34). Autrement dit, nous devons trouver un $|a\rangle$ tel que

$$\langle\psi \mid \alpha\rangle = \langle x\rangle_{\text{moy}} = \int \langle\psi \mid x\rangle x\langle x \mid \psi\rangle\,dx. \tag{20.36}$$

Développons d'abord $\langle\psi|\phi\rangle$ dans la représentation x. Nous écrivons

$$\langle\psi \mid \alpha\rangle = \int \langle\psi \mid x\rangle\langle x \mid \alpha\rangle\,dx. \tag{20.37}$$

Comparons maintenant les deux dernières équations. Vous voyez que dans la représentation x

$$\langle x \mid \alpha \rangle = x \langle x \mid \psi \rangle. \tag{20.38}$$

Faire agir $\hat{x}$ sur $|\psi\rangle$ pour obtenir $|\alpha\rangle$ équivaut à multiplier $\psi(x) = \langle x \mid \psi \rangle$ par x pour obtenir $a(x) = \langle x | \alpha \rangle$. Nous avons une définition de $\hat{x}$ dans la représentation d'espace*.

[Nous n'avons pas cherché à obtenir la représentation x de la matrice de l'opérateur $\hat{x}$. Si vous êtes ambitieux, vous pouvez essayer de montrer que

$$\langle x \mid \hat{x} \mid x' \rangle = x\, \delta(x - x'). \tag{20.39}$$

Vous pourrez alors établir ce résultat amusant

$$\hat{x} \mid x \rangle = x \mid x \rangle. \tag{20.40}$$

L'opérateur $\hat{x}$ a cette propriété intéressante que lorsqu'il agit sur les états de base $|x\rangle$ il est équivalent à une multiplication par x.]

Voulez-vous connaître la moyenne de x^2? C'est

$$\langle x^2 \rangle_{\text{moy}} = \int \psi^*(x) x^2 \psi(x)\, dx. \tag{20.41}$$

ou bien, si vous préférez, vous pouvez écrire

$$\langle x^2 \rangle_{\text{moy}} = \langle \psi \mid \alpha' \rangle$$

avec

$$| \alpha' \rangle = \hat{x}^2 \mid \psi \rangle. \tag{20.42}$$

Par $\hat{x}^2$, nous entendons $\hat{x}\hat{x}$ – les deux opérateurs étant utilisés l'un après l'autre. Avec la seconde forme, vous pouvez calculer $\langle x^2 \rangle_{\text{moy}}$ à partir de n'importe quelle représentation (ou états de base). Si vous voulez la moyenne de x^n, ou de n'importe quel polynôme en x, vous voyez bien comment l'obtenir.

20-5 L'opérateur d'impulsion

Nous voudrions calculer maintenant l'*impulsion* moyenne d'un électron – cette fois encore nous nous en tiendrons à une seule dimension. Soit $P(p)dp$ la probabilité pour qu'une mesure nous donne une impulsion entre p et $p + dp$. Alors

$$\langle p \rangle_{\text{moy}} = \int p\, P(p)\, dp. \tag{20.43}$$

Soit d'autre part $\langle p \mid \psi \rangle$ l'amplitude pour que l'état $|\psi\rangle$ soit dans un état d'impulsion définie, $|p\rangle$. C'est cette même amplitude que nous avions appelée $|\text{mom}\, p | \psi \rangle$ au paragraphe 16-3 et qui

* L'Eq. (20.38) *ne* signifie *pas* que $|a\rangle = x \mid \psi \rangle$. Vous ne pouvez pas mettre $\langle x \mid$ en facteur, car le multiplicateur x devant $\langle x \mid \psi \rangle$ est un nombre qui diffère pour chaque état $\langle x \mid$. Il a pour valeur la coordonnée de l'électron dans l'état $|x\rangle$. Voyez l'Eq. (20.40).

est une fonction de p tout comme $\langle x | \psi \rangle$ est une fonction de x. Nous avions alors choisi de normaliser l'amplitude de façon que

$$P(p) = \frac{1}{2\pi\hbar} |\langle p | \psi \rangle|^2. \tag{20.44}$$

Nous avons alors

$$\langle p \rangle_{\text{moy}} = \int \langle \psi | p \rangle p \langle p | \psi \rangle \frac{dp}{2\pi\hbar}. \tag{20.45}$$

Cette forme est tout à fait similaire à celle que nous avons eue pour $\langle x \rangle_{\text{moy}}$.

Nous pouvons, si cela nous tente, jouer au même jeu qu'avec $\langle x \rangle_{\text{moy}}$. L'intégrale ci-dessus peut s'écrire

$$\int \langle \psi | p \rangle \langle p | \beta \rangle \frac{dp}{2\pi\hbar}. \tag{20.46}$$

Vous voyez que cette expression n'est rien d'autre que la forme développée de l'amplitude $\langle \psi | \beta \rangle$ – développée en termes des états de base d'impulsion définie. D'après l'Eq. (20.45) l'état $|\beta\rangle$ est défini *dans la représentation d'impulsion* par

$$\langle p | \beta \rangle = p \langle p | \psi \rangle \tag{20.47}$$

Nous pouvons donc écrire

$$\langle p \rangle_{\text{moy}} = \langle \psi | \beta \rangle \tag{20.48}$$

avec

$$| \beta \rangle = \hat{p} | \psi \rangle, \tag{20.49}$$

où l'opérateur $\hat{p}$ est défini en termes de la représentation p par l'Eq. (20.47).

[Ici encore, vous pouvez si vous le désirez montrer que l'expression matricielle de $\hat{p}$ est

$$\langle p | \hat{p} | p' \rangle = p\, \delta(p - p'), \tag{20.50}$$

et que

$$\hat{p} | p \rangle = p | p \rangle. \tag{20.51}$$

Ceci se démontre comme dans le cas de x.]

Nous en arrivons à une question intéressante. Nous pouvons écrire $\langle p \rangle_{\text{moy}}$ sous forme des expressions (20.45) et (20.48) et nous connaissons la signification de l'opérateur $\hat{p}$ *dans la représentation d'impulsion.* Mais comment devons-nous interpréter $\hat{p}$ dans la représentation d'espace? Nous avons besoin de le savoir pour pouvoir calculer l'impulsion moyenne lorsque l'on a une certaine fonction d'onde. Précisons la question. Si nous commençons par dire que $\langle p \rangle_{\text{moy}}$ est donné par l'Eq. (20.48), nous pouvons alors développer cette équation en terme de la représentation p et revenir ainsi à l'Eq. (20.45). Si l'état nous est donné par sa description p – c'est-à-dire par l'amplitude $\langle p | \psi \rangle$, laquelle est une fonction algébrique de l'impulsion p – nous pouvons obtenir $\langle p | \phi \rangle$ à partir de l'Eq. (20.47) et nous pouvons procéder à l'évaluation de l'intégrale. La question est celle-ci: que faut-il faire si l'état nous est donné dans la représentation x, c'est-à-dire par sa fonction d'onde $\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$?

Eh bien, commençons par développer l'Eq. (20.48) dans la représentation x. On a

$$\langle p\rangle_{\text{moy}} = \int \langle \psi \mid x\rangle\langle x \mid \beta\rangle\, dx. \tag{20.52}$$

Mais il nous faut savoir ce qu'est l'état $|\beta\rangle$ dans la représentation x. Si nous pouvons le trouver, nous saurons alors calculer l'intégrale. Notre problème se ramène donc à trouver la fonction $\beta(x) = \langle x|\beta\rangle$.

Nous pouvons la trouver de la façon suivante. Au paragraphe 16-3, nous avons vu comment $\langle p|\beta\rangle$ était relié à $\langle x|\beta\rangle$. Selon l'Eq. (16.24),

$$\langle p \mid \beta\rangle = \int e^{-ipx/\hbar}\langle x \mid \beta\rangle\, dx. \tag{20.53}$$

Si nous connaissons $\langle p|\beta\rangle$, nous pouvons résoudre cette équation pour $\langle x|\beta\rangle$. Ce que nous voulons, bien sûr, c'est exprimer le résultat en termes de $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$, que nous supposons connu. Nous pouvons partir de l'Eq. (20.47) en utilisant à nouveau l'Eq. (16.24), nous obtenons

$$\langle p \mid \beta\rangle = p\langle p \mid \psi\rangle = p\int e^{-ipx/\hbar}\psi(x)\, dx. \tag{20.54}$$

Puisque l'intégrale porte sur x, nous pouvons faire passer p à l'intérieur et écrire

$$\langle p \mid \beta\rangle = \int e^{-ipx/\hbar}p\psi(x)\, dx. \tag{20.55}$$

Comparez cette expression à (20.53). Vous allez dire que $\langle x|\beta\rangle$ est égal à $p\psi(x)$. Non, non! La fonction d'onde $\langle x|\beta\rangle = \beta(x)$ ne peut dépendre que de x – et non de p. C'est là tout le problème.

Mais un gars astucieux s'est aperçu que l'intégrale de (20.55) pouvait être intégrée par parties. La dérivée de $e^{-ipx/\hbar}$ par rapport à x est $(-i/\hbar)pe^{-ipx/\hbar}$; l'intégrale de (20.55) est donc équivalente à

$$-\frac{\hbar}{i}\int \frac{d}{dx}\,(e^{-ipx/\hbar})\psi(x)\, dx.$$

Si nous intégrons par parties, elle devient

$$-\frac{\hbar}{i}\,[e^{-ipx/\hbar}\psi(x)]_{-\infty}^{+\infty} + \frac{\hbar}{i}\int e^{-ipx/\hbar}\,\frac{d\psi}{dx}\, dx.$$

Tant que nous ne considérons que des états liés, $\psi(x)$ tend vers zéro pour $x = \pm\infty$ et le terme entre crochets est donc nul; ainsi

$$\langle p \mid \beta\rangle = \frac{\hbar}{i}\int e^{-ipx/\hbar}\,\frac{d\psi}{dx}\, dx. \tag{20.56}$$

Maintenant, comparez ce résultat avec l'Eq. (20.53). Vous voyez que

$$\langle x \mid \beta\rangle = \frac{\hbar}{i}\,\frac{d}{dx}\,\psi(x). \tag{20.57}$$

Nous avons l'élément qui nous manquait pour compléter l'Eq. (20.52). La réponse est

$$\langle p \rangle_{\text{moy}} = \int \psi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x)\, dx. \tag{20.58}$$

Nous avons trouvé comment s'écrit l'Eq. (20.48) en représentation d'espace.

Vous devriez commencer à voir apparaître un ensemble de choses assez intéressantes. Quand nous avons cherché l'énergie moyenne de l'état $|\psi\rangle$, nous avons dit que c'était

$$\langle E \rangle_{\text{moy}} = \langle \psi \,|\, \phi \rangle, \quad \text{avec} \quad |\phi_1\rangle = \hat{H}\,|\psi\rangle.$$

Dans le monde des coordonnées d'espace, la même chose s'écrit

$$\langle E \rangle_{\text{moy}} = \int \psi^*(x)\phi(x)\, dx \quad \text{avec} \quad \phi(x) = \hat{\mathcal{H}}\psi(x).$$

Ici $\hat{\mathcal{H}}$ est un opérateur *algébrique* qui agit sur une fonction de x. Quand nous avons cherché la valeur moyenne de x, nous avons vu qu'elle pouvait aussi s'écrire sous la forme

$$\langle x \rangle_{\text{moy}} = \langle \psi \,|\, \alpha \rangle, \quad \text{avec} \quad |\alpha\rangle = \hat{x}\,|\psi\rangle.$$

Dans le monde des coordonnées d'espace, les équations correspondantes sont

$$\langle x \rangle_{\text{moy}} = \int \psi^*(x)\alpha(x)\, dx, \quad \text{avec} \quad \alpha(x) = x\psi(x).$$

Quand nous avons cherché la valeur moyenne de p, nous avons écrit

$$\langle p \rangle_{\text{moy}} = \langle \psi \,|\, \beta \rangle, \quad \text{avec} \quad |\beta\rangle = \hat{p}\,|\psi\rangle.$$

Dans le monde des coordonnées d'espace, les équations équivalentes sont

$$\langle p \rangle_{\text{moy}} = \int \psi(x)\beta(x)\, dx, \quad \text{avec} \quad \beta(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x).$$

Pour chacun de nos trois exemples, nous sommes partis de l'état $|\psi\rangle$ et nous avons construit un autre état (hypothétique) à l'aide d'un opérateur *quantique*. Dans la représentation d'espace, nous avons construit la fonction d'onde correspondante en faisant agir sur la fonction d'onde $\psi(x)$ un opérateur *algébrique*. Voici les correspondances bi-univoques suivantes (pour les problèmes à une dimension):

$$\begin{aligned} \hat{H} &\rightarrow \hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \\ \hat{x} &\rightarrow x, \\ \hat{p}_x &\rightarrow \hat{\mathcal{P}}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}. \end{aligned} \tag{20.59}$$

Tableau 20-1

Quantité physique	*Opérateur*	*Expression spatiale*
Énergie	$\hat{H}$	$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)$
Position	$\hat{x}$	x
	$\hat{y}$	y
	$\hat{z}$	z
Impulsion	$\hat{p}_x$	$\hat{\mathcal{P}}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$
	$\hat{p}_y$	$\hat{\mathcal{P}}_y = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}$
	$\hat{p}_z$	$\hat{\mathcal{P}}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}$

Dans cette liste, nous avons introduit le symbole $\mathcal{P}_x$ pour l'opérateur algébrique $(\hbar/i)\partial/\partial x$:

$$\hat{\mathcal{P}}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \tag{20.60}$$

L'indice x est là pour vous rappeler que nous ne nous sommes occupés que de la composante x de l'impulsion.

Vous pouvez facilement étendre ces résultats à trois dimensions. Pour les autres composantes de l'impulsion

$$\hat{p}_y \rightarrow \hat{\mathcal{P}}_y = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y},$$

$$\hat{p}_z \rightarrow \hat{\mathcal{P}}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}.$$

Si vous le voulez, vous pouvez même inventer un opérateur pour le *vecteur* impulsion:

$$\hat{p} \rightarrow \hat{\boldsymbol{\mathcal{P}}} = \frac{\hbar}{i}\left(e_x\frac{\partial}{\partial x} + e_y\frac{\partial}{\partial y} + e_z\frac{\partial}{\partial z}\right),$$

où $\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$ et $\mathbf{e}_z$ sont les vecteurs unités selon les trois directions. La forme sera encore plus élégante si nous écrivons

$$\hat{p} \rightarrow \hat{\boldsymbol{\mathcal{P}}} = \frac{\hbar}{i}\nabla. \tag{20.61}$$

Notre résultat général est donc que, au moins pour certains opérateurs quantiques, il existe des opérateurs algébriques, qui leur correspondent dans la représentation d'espace. Nous pouvons résumer les résultats obtenus – généralisés à trois dimensions – dans le tableau 20-1.

Pour chaque opérateur, nous avons les deux formes équivalentes*:

$$|\phi\rangle = \hat{A}\,|\psi\rangle \tag{20.62}$$

ou

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \hat{\mathfrak{A}}\psi(\boldsymbol{r}). \tag{20.63}$$

Nous allons donner quelques illustrations de l'utilité de ces idées. La première consiste simplement à vous faire voir la relation entre $\hat{\mathcal{P}}$ et $\hat{\mathcal{H}}$. Si nous utilisons $\hat{\mathcal{P}}_x$ deux fois, nous obtenons

$$\hat{\mathcal{P}}_x\hat{\mathcal{P}}_x = -\hbar^2\,\frac{\partial^2}{\partial x^2}\,.$$

Nous pouvons donc écrire l'égalité

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m}\,\{\hat{\mathcal{P}}_x\hat{\mathcal{P}}_x + \hat{\mathcal{P}}_y\hat{\mathcal{P}}_y + \hat{\mathcal{P}}_z\hat{\mathcal{P}}_z\} + V(\boldsymbol{r}).$$

Ou encore, en utilisant la notation vectorielle

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m}\,\hat{\boldsymbol{\mathcal{P}}}\cdot\hat{\boldsymbol{\mathcal{P}}} + V(\boldsymbol{r}). \tag{20.64}$$

[Dans l'expression d'un opérateur algébrique, tout terme sans le symbole (^) correspond à une simple multiplication.] Ce qui est bien dans cette équation, c'est qu'il est facile de vous en souvenir, si vous n'avez pas oublié la physique classique. Tout le monde sait que l'énergie (non relativiste) est précisément égale à l'énergie cinétique $p^2/2m$ plus l'énergie potentielle; quant à $\hat{\mathcal{H}}$, c'est l'opérateur de l'énergie totale.

Les gens ont été tellement impressionnés par ce résultat qu'ils s'efforcent d'enseigner aux étudiants tout ce qui concerne la physique classique avant la mécanique quantique. (Nous ne sommes pas de cet avis!) Mais ces parallélismes sont souvent trompeurs, ne serait-ce que, à cause de ceci: avec les opérateurs, l'*ordre* des divers facteurs est important, ce qui n'est pas le cas pour une équation classique.

Au chapitre 17, nous avons défini un opérateur $\hat{p}_x$ en termes de l'opérateur de déplacement $\hat{D}_x$ [Eq. (17.27)]

$$|\psi'\rangle = \hat{D}_x(\delta)\,|\psi\rangle = \left(1 + \frac{i}{\hbar}\,\hat{p}_x\delta\right)|\psi\rangle, \tag{20.65}$$

où δ est un *petit* déplacement. Il nous faut vous prouver que ceci est équivalent à notre nouvelle définition. D'après ce que nous venons d'établir, cette équation doit avoir la même signification que

$$\psi'(x) = \psi(x) + \frac{\partial\psi}{\partial x}\,\delta$$

Les termes de droite sont tout simplement ceux du développement en série de Taylor de $\psi(x+\delta)$ et c'est bien ce

* Dans beaucoup de livres, le même symbole est utilisé pour $\hat{A}$ et pour $\hat{\mathfrak{A}}$ parce que tous deux représentent la même physique et parce qu'il est pratique de ne pas avoir à écrire deux différents types de lettres. Il vous sera en général facile de savoir par le contexte duquel il s'agit.

qu'on doit avoir lorsqu'on déplace l'état de δ sur la gauche (ou que l'on déplace les coordonnées de la même quantité sur la droite.) Nos deux définitions de $\hat{p}$ sont donc en accord!

Utilisons ce fait pour montrer autre chose. Supposez que nous ayons, dans un certain système compliqué, tout un lot de particules que nous repérons par les indices 1, 2, 3,... (Pour ne pas trop compliquer les choses, nous nous en tiendrons à une seule dimension.) La fonction d'onde qui décrit l'état est une fonction de toutes les coordonnées x_1, x_2, x_3,... Nous pouvons l'écrire sous la forme $\psi\,(x_1, x_2, x_3,\ldots)$. Déplacez maintenant tout le système de δ (sur la gauche). La nouvelle fonction d'onde

$$\psi'(x_1, x_2, x_3, \ldots) = \psi(x_1 + \delta, x_2 + \delta, x_3 + \delta, \ldots)$$

peut s'écrire

$$\psi'(x_1, x_2, x_3, \ldots) = \psi(x_1, x_2, x_3, \ldots) + \left\{\delta\,\frac{\partial\psi}{\partial x_1} + \delta\,\frac{\partial\psi}{\partial x_2} + \delta\,\frac{\partial\psi}{\partial x_3} + \cdots\right\}. \tag{20.66}$$

D'après l'Eq. (20.65), l'opérateur d'impulsion pour l'état $|\psi\rangle$ (appelons-le opérateur d'impulsion *totale*) est égal à

$$\hat{\mathcal{P}}_{\text{total}} = \frac{\hbar}{i}\left\{\frac{\partial}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x_2} + \frac{\partial}{\partial x_3} + \cdots\right\}.$$

Mais ceci est identique à

$$\hat{\mathcal{P}}_{\text{total}} = \hat{\mathcal{P}}_{x1} + \hat{\mathcal{P}}_{x2} + \hat{\mathcal{P}}_{x3} + \cdots. \tag{20.67}$$

Les opérateurs d'impulsion suivent la règle selon laquelle l'impulsion totale est la somme des impulsions de chacune des parties. Tout cela se tient bien et, la plupart des choses que nous avons dites sont en accord les unes avec les autres.

20-6 Le moment cinétique

Amusons-nous à regarder une autre opération: l'opération de moment cinétique orbital. Au chapitre 17, nous avons défini un opérateur $\hat{J}_z$ en termes de $\hat{R}_z(\varphi)$, l'opérateur de rotation sous l'angle φ autour de l'axe z. Nous considérons ici un système entièrement décrit par une seule fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$, fonction qui ne dépend que des coordonnées et ne tient pas compte du fait que l'électron peut avoir son spin soit en haut soit en bas. Autrement dit, nous voulons laisser de côté pour l'instant le moment cinétique *intrinsèque* pour ne nous occuper que de la partie *orbitale*. Pour que cette distinction soit claire, nous appellerons $\hat{L}_z$ l'opérateur orbital et nous le définissons en termes de l'opérateur pour une rotation par un angle infinitisémal ϵ

$$\hat{R}_z(\epsilon)\,|\,\psi\rangle = \left(1 + \frac{i}{\hbar}\,\epsilon\,\hat{L}_z\right)|\,\psi\rangle.$$

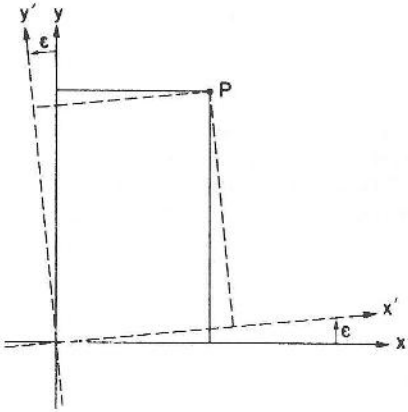


Fig. 20-2. Les axes tournent d'un petit angle ϵ autour de l'axe z.

(Souvenez-vous que cette définition ne s'applique qu'à un état $|\psi\rangle$ qui n'a pas de variables internes de spin et ne dépend que des coordonnées $\boldsymbol{r} = x, y, z$.) Si nous regardons l'état $|\psi\rangle$ dans le nouveau système de coordonnées, que nous obtenons par rotation sous un petit angle ϵ autour de l'axe z, nous voyons un nouvel état

$$|\psi'\rangle = \hat{R}_z(\epsilon)|\psi\rangle.$$

Si nous voulons décrire l'état $|\psi\rangle$ dans la représentation d'espace – c'est-à-dire par sa fonction d'onde $\psi(\boldsymbol{r})$ – nous pensons pouvoir écrire

$$\psi'(r) = \left(1 + \frac{i}{\hbar}\,\epsilon\,\hat{\mathcal{L}}_z\right)\psi(x). \tag{20.68}$$

Que peut bien être $\hat{\mathcal{L}}$? Eh bien, un point P en x et y dans le *nouveau* système de coordonnées (en réalité x' et y', mais laissons tomber les indices $'$) se trouvait précédemment en $x - \epsilon y$ et $y + \epsilon x$ comme vous pouvez le voir sur la Fig. 20-2. Comme l'amplitude pour que l'électron soit en P n'est pas affectée par la rotation des coordonnées, nous pouvons écrire

$$\psi'(x, y, z) = \psi(x + \epsilon y, y - \epsilon x, z) = \psi(x, y, z) + \epsilon y\,\frac{\partial\psi}{\partial x} - \epsilon x\,\frac{\partial\psi}{\partial y}$$

(vous devez vous souvenir que ϵ est petit). Il en résulte que

$$\hat{\mathcal{L}}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\,\frac{\partial}{\partial y} - y\,\frac{\partial}{\partial x}\right). \tag{20.69}$$

Voilà notre réponse. Mais regardez. Elle est équivalente à

$$\hat{\mathcal{L}}_z = x\hat{\mathcal{P}}_y - y\hat{\mathcal{P}}_x. \tag{20.70}$$

Si nous revenons aux opérateurs quantiques, nous pouvons écrire

$$\hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x. \tag{20.71}$$

Il est facile de se rappeler cette formule, car elle ressemble à la formule classique bien connue; c'est la composante z de

$$L = r \times p. \tag{20.72}$$

L'un des aspects amusants de cette histoire d'opérateurs est que de nombreuses équations classiques se retrouvent intégralement dans une forme quantique. Quelles sont celles pour lesquelles ce n'est pas vrai? Il faut bien qu'il y en ait, autrement la mécanique quantique n'apporterait rien de nouveau, la physique serait la même. Voici une équation qui diffère: en physique classique

$$xp_x - p_x x = 0.$$

Que devient-elle en mécanique quantique?

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = \ ?$$

Traitons cette question dans la représentation x. Pour savoir ce que nous faisons, introduisons une quelconque fonction d'onde $\psi(x)$. Nous avons

$$x\mathcal{P}_x\psi(x) - \hat{\mathcal{P}}_x x\psi(x),$$

ou

$$x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\psi}\psi(x) - \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}x\psi(x).$$

Maintenant, souvenez-vous que les symboles de dérivation agissent sur tout ce qui est à droite. Nous obtenons

$$x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x} - \frac{\hbar}{i}\psi(x) - \frac{\hbar}{i}x\frac{\partial\psi}{\partial x} = -\frac{\hbar}{i}\psi(x). \tag{20.73}$$

La réponse *n'est pas* zéro. L'ensemble de l'opération équivaut simplement à la multiplication par $-\hbar/i$:

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = -\frac{\hbar}{i}. \tag{20.74}$$

Si la constante de Planck était nulle, les résultats classique et quantique seraient les mêmes et il n'y aurait pas de mécanique quantique à apprendre!

Incidemment, si deux opérateurs quelconques $\hat{A}$ et $\hat{B}$, assemblés de la manière suivante

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A},$$

ne donnent *pas* zéro, on dit que «ces opérateurs ne commutent pas». Une équation du type (20.74) s'appelle «une règle de commutation». Vous pouvez voir que la règle de commutation pour p_x et y est donnée par

$$\hat{p}_x\hat{y} - \hat{y}\hat{p}_x = 0.$$

Il existe une autre règle de commutation très importante qui concerne les moments angulaires. C'est

$$\hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x = ih\hat{L}_z. \tag{20.75}$$

Vous pouvez vous entraîner à manipuler les opérateurs $\hat{x}$ et $\hat{p}$ en vous démontrant à vous-mêmes cette relation.

Il est intéressant de remarquer que l'on trouve aussi en mécanique classique des opérateurs qui ne commutent pas. Nous avons déjà vu cela, quand nous avons parlé des rotations dans l'espace. Si vous faites tourner quelque chose – un livre par exemple – de 90° autour de x et ensuite de 90° autour de y, le résultat diffère de ce que l'on obtiendrait si l'on faisait d'abord la rotation autour de y, et ensuite autour de x. C'est d'ailleurs cette propriété de l'espace qui est responsable de l'Eq. (20.75).

20-7 La variation des moyennes avec le temps

Nous voulons maintenant vous montrer une autre chose: comment les moyennes varient avec le temps. Supposez pour le moment que nous ayons un opérateur $\hat{A}$, qui ne dépend du temps en aucune façon visible. Il peut s'agir des opérateurs $\hat{x}$ ou $\hat{p}$. (Nous ne nous occuperons pas de choses telles que, par exemple, l'opérateur d'un potentiel externe $V(x, t)$ qui varierait avec le temps.) Calculons $\langle A\rangle_{\text{moy}}$ pour un certain état $|\psi\rangle$:

$$\langle A\rangle_{\text{moy}} = \langle\psi \mid \hat{A} \mid \psi\rangle. \tag{20.76}$$

De quelle manière $\langle A\rangle_{\text{moy}}$ dépend-il du temps? Pourquoi doit-il en dépendre? Une raison possible pourrait être que l'opérateur lui-même dépend explicitement du temps – ce serait le cas, si nous avions affaire à un potentiel dépendant du temps, du type $V(x, t)$. Mais, même si l'opérateur ne dépend pas du temps t – ainsi pour $\hat{A} = \hat{x}$ – la moyenne correspondante peut dépendre du temps. Très certainement la position moyenne d'une particule peut être en mouvement. Comment ce mouvement peut-il résulter de l'Eq. (20.76) si $\hat{A}$ n'a pas de dépendance en temps? Eh bien, c'est l'état $|\psi\rangle$ qui pourrait varier avec le temps. Nous avons souvent désigné les états non stationnaires par $|\psi(t)\rangle$ pour montrer ainsi explicitement la dépendance en temps. Nous allons montrer que le taux de changement de $\langle A\rangle_{\text{moy}}$ est donné par un nouvel opérateur que nous appellerons $\hat{\dot{A}}$. Souvenez-vous que $\hat{A}$ est un opérateur; mettre un point au-dessus du A ne signifie donc pas que nous prenons la dérivée par rapport au temps, c'est simplement une façon de représenter un *nouvel* opérateur $\hat{\dot{A}}$ défini par

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle_{\text{moy}} = \langle\psi \mid \dot{A} \mid \psi\rangle. \tag{20.77}$$

Notre problème consiste maintenant à trouver l'opérateur $\hat{\dot{A}}$.

D'abord, nous savons que le taux de changement d'un opérateur est donné par le hamiltonien. Plus précisément,

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{H}\,|\psi(t)\rangle. \tag{20.78}$$

C'est simplement une manière abstraite d'écrire notre définition initiale du hamiltonien:

$$i\hbar\frac{dC_i}{dt} = \sum_{ij} H_{ij}C_j. \tag{20.79}$$

Si nous prenons le complexe conjugué de cette équation, nous obtenons une expression équivalente à

$$-i\hbar\frac{d}{dt}\langle\psi(t)| = \langle\psi(t)|\,\hat{H}. \tag{20.80}$$

Ensuite, voyons ce qui se passe si nous prenons la dérivée de l'Eq. (20.76) par rapport à t. Puisque chaque ψ dépend de t, nous avons

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle_{\text{moy}} = \left(\frac{d}{dt}\langle\psi|\right)\hat{A}\,|\,\psi + \langle\psi\,|\,\hat{A}\left(\frac{d}{dt}\,|\,\psi\rangle\right). \tag{20.81}$$

Enfin, en remplaçant les dérivées par (20.78) et (20.79), nous obtenons:

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle_{\text{moy}} = \frac{i}{\hbar}\{\langle\psi\,|\,\hat{H}\hat{A}\,|\,\psi\rangle - \langle\psi\,|\,\hat{A}\hat{H}\,|\,\psi\rangle\}.$$

Cette équation est la même que

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle_{\text{moy}} = \frac{i}{\hbar}\langle\psi\,|\,(\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H})\,|\,\psi\rangle.$$

En comparant cette dernière équation ávec l'Eq. (20.77), nous voyons que

$$\hat{A} = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}). \tag{20.82}$$

Voilà la relation intéressante que nous voulions obtenir; elle est vraie pour n'importe quel opérateur $\hat{A}$.

Incidemment, si l'opérateur $\hat{A}$ avait *lui-même* une dépendance en temps, nous aurions eu

$$\hat{A} = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{A} - \hat{A}H) + \frac{\partial\hat{A}}{\partial t}. \tag{20.83}$$

Faisons l'essai de notre Eq. (20.82) sur un exemple particulier pour voir si vraiment elle veut dire quelque chose. Par exemple, à quel opérateur correspond $\hat{x}$? D'après ce que nous avons dit, on doit avoir

$$\hat{x} = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{x} - \hat{x}\hat{H}). \tag{20.84}$$

Qu'est-ce que c'est? Une manière de le savoir consiste à se mettre dans la représentation d'espace et à utiliser l'opérateur algébrique $\hat{\mathcal{H}}$. Dans cette représentation, le commutateur est

$$\hat{\mathcal{H}}x - x\hat{\mathcal{H}} = \left\{\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right\}x - x\left\{\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right\}.$$

Si vous faites agir ceci sur un fonction d'onde quelconque et si vous effectuez les dérivations chaque fois que c'est possible, après un peu de travail, vous arriverez à

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d\psi}{dx}.$$

Or ceci est identique à

$$-i\frac{\hbar}{m}\hat{\mathcal{P}}_x\psi,$$

nous trouvons donc que

$$\hat{H}\hat{x} = \hat{x}\hat{H} = -i\frac{\hbar}{m}p_x \tag{20.85}$$

ou encore que

$$\dot{x} = \frac{\hat{p}_x}{m}. \tag{20.86}$$

C'est un joli résultat. Cela veut dire que si la moyenne de x change avec le temps, la dérive du centre de gravité est égale à l'impulsion moyenne divisée par m. Exactement comme en mécanique classique.

Un autre exemple. Quel est le taux de changement de l'impulsion moyenne d'un état? Même jeu. Son opérateur est

$$\hat{p} = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{p} - \hat{p}\hat{H}). \tag{20.87}$$

Là encore vous pouvez le calculer dans la représentation x. Souvenez-vous que $\hat{p}$ devient d/dx; vous aurez donc à prendre la dérivée de l'énergie potentielle V (contenu dans $\hat{\mathcal{H}}$) – mais une fois seulement, dans le second terme. Il se trouve que cette dérivée est le seul terme qui ne s'élimine pas, et vous obtenez

$$\hat{\mathcal{H}}\hat{\mathcal{P}} - \hat{\mathcal{P}}\hat{\mathcal{H}} = -i\hbar\frac{dV}{dx}$$

ou encore

$$\hat{p} = -\frac{dV}{dx}. \tag{20.88}$$

Là encore, c'est le résultat classique. Le terme de droite est la force: nous avons établi la loi de Newton! Mais n'oubliez pas que ce sont là des lois pour les *opérateurs* donnant les quantités *moyennes*. Ces lois ne décrivent pas ce qui se passe en détail à l'intérieur de l'atome.

La mécanique quantique a cette particularité essentielle que $\hat{p}\hat{x}$ n'est pas égal à $\hat{x}\hat{p}$. Ils diffèrent de bien peu: le petit nombre $\hbar$. Et pourtant, ces interférences, ces ondes et toutes ces choses étonnamment compliquées résultent de ce seul petit fait que $\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x}$ n'est pas tout à fait nul.

L'histoire de cette idée est également intéressante. En l'espace de quelques mois, pendant l'année 1926, Heisenberg et Schrödinger ont trouvé indépendamment des lois correctes pour décrire la mécanique atomique. Schrödinger inventa sa fonction d'onde et trouva son équation. Heisenberg, de son côté, trouva que la nature peut être décrite par des équations classiques, sauf que $xp - px$ doit être égal à $\hbar/i$, ce qu'il put leur imposer en les définissant en termes de matrice d'un type spécial. Pour parler notre langage, il utilisait la représentation d'énergie, avec ses matrices. L'algèbre de matrice de Heisenberg et l'équation différentielle de Schrödinger pouvaient l'une et l'autre expliquer l'atome d'hydrogène. Quelques mois plus tard, Schrödinger réussissait à montrer que les deux théories étaient équivalentes – comme nous l'avons vu ici. Mais les deux formes mathématiques de la mécanique quantique ont été découvertes indépendamment.

21

L'équation de Schrödinger dans un contexte classique: un séminaire sur la supra-conductivité

21-1 L'équation de Schrödinger en présence d'un champ magnétique

21-2 L'équation de continuité pour les probabilités

21-3 Deux sortes d'impulsion

21-4 La signification de la fonction d'onde

21-5 La supra-conductivité

21-6 L'effet Meissner

21-7 Quantification du flux

21-8 La dynamique de la supra-conductivité

21-9 La jonction Josephson

21-1 L'équation de Schrödinger en présence d'un champ magnétique

Cette leçon a pour seul but de vous distraire. Je voudrais donner cette leçon dans un style un peu différent, juste à titre d'essai. Ce n'est pas une partie du cours, en ce sens que ce n'est pas un effort de dernière heure pour vous apprendre quelque chose de nouveau. J'imagine plutôt que je donne un séminaire ou un rapport de recherche sur le sujet, devant un auditoire plus avancé: des gens qui ont déjà été initiés à la mécanique quantique. La principale différence entre un séminaire et un cours habituel, est que celui qui fait un séminaire ne donne pas toutes les étapes, ni tous les calculs. Il dit, « si vous procédez ainsi et ainsi, voilà ce que vous obtenez », au lieu de montrer tout en détail. Ainsi j'exposerai dans cette leçon, tout le cheminement des idées, mais je ne donnerai que les *résultats* des calculs. Vous devez vous faire à l'idée que vous n'allez pas tout comprendre immédiatement, mais vous devez croire (plus ou moins) que tout s'éclairerait si vous franchissiez toutes les étapes.

Ceci mis à part, il s'agit ici d'un sujet dont je *veux* parler. C'est un sujet récent et moderne, qui pourrait fort bien être discuté dans un séminaire de recherche. Il s'agit de l'équation de Schrödinger dans un contexte classique: la supra-conductivité.

Habituellement, la fonction d'onde qui apparaît dans l'équation de Schrödinger concerne une ou deux particules seulement. Et la fonction d'onde n'a pas de signification classique – contrairement au champ électrique, au potentiel vecteur ou autres. La fonction d'onde pour une seule particule *est* un champ – en ce sens que c'est une fonction de la position – mais elle n'a généralement pas une signification classique. Néanmoins, il existe des situations dans lesquelles la fonction d'onde de mécanique quantique *possède* un sens classique; c'est de celles-ci que je

voudrais m'occuper. Le comportement spécifiquement quantique de la matière à petite échelle ne se manifeste habituellement pas à grande échelle, sauf pour donner, très normalement, les lois de Newton – les lois de la mécanique dite classique. Mais il est certaines situations où les particularités de la mécanique quantique peuvent apparaître de façon spéciale dans les phénomènes à grande échelle.

Aux basses températures, lorsque l'énergie d'un système a été réduite à un niveau très, très bas, on a affaire non pas à un grand nombre d'états mais seulement a un nombre très, très petit d'états proches de l'état de base. Dans ces circonstances, le caractère quantique de cet état de base peut se manifester à une échelle macroscopique. C'est le but de cette leçon que de montrer une connection entre la mécanique quantique et les effets à grande échelle – il ne s'agit pas de la discussion habituelle sur la façon dont la mécanique quantique reproduit en moyenne la mécanique newtonienne, mais de l'étude d'une situation particulière dans laquelle la mécanique quantique produira ses propres effets caractéristiques sur une large échelle (échelle macroscopique).

Je commencerai par vous rappeler quelques propriétés de l'équation de Schrödinger*. En utilisant l'équation de Schrödinger, je veux décrire le comportement d'une particule dans un champ magnétique car les phénomènes de supra-conductivité sont reliés aux champs magnétiques. Un champ magnétique est décrit par un potentiel vecteur et le problème est le suivant: quelles sont les lois de la mécanique quantique dans un potentiel vecteur? Le principe qui décrit le comportement quantique dans un potentiel vecteur est très simple. L'amplitude pour qu'une particule aille d'un endroit à un autre suivant un certain parcours, en présence d'un champ, est la même que l'amplitude pour le même parcours en l'absence du champ, multipliée par l'exponentielle de l'intégrale du potentiel vecteur le long de ce parcours, multipliée encore par la charge électrique et divisée par la constante de Planck[1] (voir Fig. 21-1):

$$\langle b \mid a\rangle_{\text{in } A} = \langle b \mid a\rangle_{A=0} \cdot \exp\left\{\frac{iq}{\hbar}\int_a^b \boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{s}\right\}. \tag{21.1}$$

C'est là une règle fondamentale de la mécanique quantique.

D'autre part, en l'absence d'un potentiel vecteur, l'équation de Schrödinger pour une particule chargée (non relativiste et sans spin) s'écrit:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\psi = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla\right)\cdot\left(\frac{\hbar}{i}\nabla\right)\psi + q\phi\psi, \tag{21.2}$$

où ϕ est le potentiel électrique et donc $q\phi$ l'énergie potentielle** L'équation (21.1) est conforme à la règle selon laquelle, en présence d'un champ magnétique, les gradients dans le hamiltonien sont chaque fois remplacés par le gradient moins $q\boldsymbol{A}$, ainsi l'Eq. (21.2) devient

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\psi = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - q\boldsymbol{A}\right)\cdot\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - q\boldsymbol{A}\right)\psi + q\phi\psi. \tag{21.3}$$

---

* En réalité, je ne vous le rappelle pas, puisque je vous ai montré aucune de ces équations auparavant. Mais, souvenez-vous dans quel esprit ce séminaire est donné.

[1] Volume II, paragraphe 15-5.

** A ne pas confondre avec notre précédent usage de ϕ pour indiquer un état.

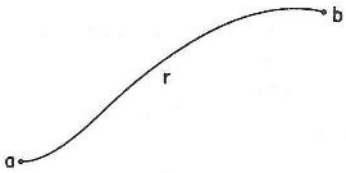


Fig. 21-1. L'amplitude pour aller de a à b le long de la trajectoire Γ est proportionnelle à $\exp\,(iq/\hbar)\int_a^b \mathbf{A}\cdot d\mathbf{s}$.

C'est l'équation de Schrödinger pour une particule de charge q (non relativiste et sans spin) se déplaçant dans un champ électro-magnétique $\mathbf{A}$, ϕ.

Pour montrer que cette équation est vrai, je voudrais l'illustrer par un exemple simple dans lequel, au lieu d'une trajectoire continue, nous avons une ligne d'atomes le long de l'axe x, espacés de b, et une amplitude $-K$ pour qu'un électron saute d'un atome à l'autre en l'absence d'un champ*. Maintenant, d'après l'Eq. (21.1), s'il y a un potentiel vecteur dans la direction x, $A_x(x, t)$, l'amplitude pour que l'électron saute sera modifiée, par rapport à ce qu'elle était avant, par un facteur $\exp\,(iq/\hbar A_x b)$; l'exposant est égal à $iq/\hbar$, que multiplie le potentiel vecteur intégré d'un atome à l'atome suivant. Pour simplifier, nous écrirons $(q/\hbar)A_x = f(x)$ puisque A_x dépendra en général de x. Si l'amplitude pour trouver l'électron à l'atome « n » situé en x, est désignée par $C(x) = C_n$, le taux de variation de cette amplitude est donné par l'équation suivante:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}C(x) = E_0C(x) - Ke^{-ibf(x+b/2)}C(x+b) - Ke^{+ibf(x-b/2)}C(x-b). \qquad (21.4)$$

Elle comporte trois parties. Il y a tout d'abord une certaine énergie E_0, si l'électron est situé en x. Cela donne, comme l'on sait, le terme $E_0C(x)$. Vient ensuite le terme $-KC(x+b)$ qui est l'amplitude pour que l'électron ait sauté d'un pas en arrière depuis l'atome « $n+1$ » situé à $x+b$. Toutefois, lorsque ce saut a lieu en présence d'un potentiel vecteur, la phase de l'amplitude doit être modifiée selon la règle (21.1). Si A_x ne change pas de façon notable entre deux atomes voisins, l'intégrale peut être simplement remplacée par la valeur de A_x au point milieu, que multiplie le pas b. Ainsi le produit de $(iq/\hbar)$ par l'intégrale devient simplement $bf(x+b/2)$. Pour montrer que l'électron a sauté vers l'arrière, j'ai donné un signe négatif à la variation de phase. Voilà donc pour la seconde partie. De même, il existe une certaine amplitude pour que l'électron ait sauté depuis l'atome de l'autre côté, mais cette fois, nous avons besoin du potentiel vecteur à une distance $(b/2)$ de l'autre côté de x, multipliée par la distance b. Et voilà pour la troisième partie. La somme de ces trois parties donne l'équation de l'amplitude pour que l'électron soit en x, en présence d'un potentiel vecteur.

Par ailleurs, nous savons que, si la fonction $C(x)$ est suffisamment régulière (nous nous plaçons à la limite des grandes longueurs d'onde) et si nous amenons les atomes tout près les uns des autres, l'Eq. (21.4) tendra vers la relation décrivant le comportement d'un électron dans l'espace libre. L'étape suivante consiste donc à développer en série, suivant les puissances de b, les deux côtés de (21.4), en supposant que b est très petit. Par exemple, si b est nul, le côté de droite se réduit à $(E_0 - 2K)C(x)$, donc, dans l'approximation d'ordre zéro,

* K est la même quantité qui était appelée A dans le problème d'un réseau linéaire sans champ magnétique. Voir chapitre 13.

l'énergie est $E_0 - 2K$. Viennent ensuite les termes en b. Mais, les deux exponentielles ayant des signes opposés, seules restent les puissances paires de b. Si vous faites un développement en série de Taylor de $C(x)$, de $f(x)$ et des exponentielles et si vous rassemblez les termes en b^2, vous obtenez

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial C(x)}{\partial t} = E_0 C(x) - 2KC(x) - Kb^2\{C''(x) - 2if(x)C'(x) - if'(x)C(x) - f^2(x)C(x)\}. \quad (21.5)$$

(« Les primes » indiquent une différentiation par rapport à x.)

Cet horrible mélange paraît bien compliqué, mais mathématiquement, c'est tout à fait identique à :

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial C(x)}{\partial t} = (E_0 - 2K)C(x) - Kb^2\left[\frac{\partial}{\partial x} - if(x)\right]\left[\frac{\partial}{\partial x} - if(x)\right]C(x). \quad (21.6)$$

La seconde parenthèse opérant sur $C(x)$ donne $C'(x)$ plus $if(x)C(x)$. La première parenthèse, opérant sur ces deux termes, donne le terme C'' et des termes contenant la dérivée première de $f(x)$ et de $C(x)$. Rappelez-vous maintenant qu'en l'absence d'un champ magnétique[2], les solutions représentent une particule de masse effective m_{eff} donnée par :

$$Kb^2 = \frac{\hbar}{m_{\text{eff}}}.$$

Si, ensuite, vous posez $E_0 = -2K$ et si vous remplacez $f(x)$ par $(q/\hbar)A_x$ vous vérifierez facilement que l'Eq. (21.6) est la même que la première partie de l'Eq. (21.3). (Comme l'origine du terme d'énergie potentielle est bien connue, je ne m'en suis pas encombré dans cette discussion.) La proposition contenue dans l'Eq. (21.1), et selon laquelle le potentiel vecteur change toutes les amplitudes par le facteur exponentiel, est identique à la règle selon laquelle l'opérateur du moment $(h/i)\,\nabla$ est remplacé par

$$\frac{\hbar}{i}\nabla - qA,$$

comme vous le voyez dans l'équation de Schrödinger (21.3).

21-2 L'équation de continuité pour les probabilités

J'en arrive maintenant à un deuxième point. Un élément important de l'équation de Schrödinger pour une seule particule consiste en l'idée que la probabilité pour que la particule se trouve en une certaine position, est donnée par la valeur absolue du carré de la fonction d'onde. La conservation de la probabilité, au sens local, constitue aussi une caractéristique de la mécanique quantique. Lorsque la probabilité de trouver l'électron quelque part décroît, pendant que la probabilité que l'électron soit ailleurs croît (sans que la probabilité totale soit modifiée), il doit bien se passer quelque chose entre les deux. En d'autres termes, l'électron a une continuité en ce sens que, si la probabilité décroît en un endroit, et croît en un autre,

[2] Paragraphe 13-3.

il doit exister une sorte de flux entre les deux. Si, par exemple, vous placez un mur sur le trajet, il aura une influence et les probabilités ne seront pas les mêmes. Donc la conservation de la probabilité ne constitue pas, à elle seule, un énoncé complet de la loi de conservation, de même que la conservation de l'énergie toute seule n'est pas une loi aussi profonde et aussi importante que la conservation *locale* de l'énergie[3]. Si l'énergie disparaît, il doit y correspondre un flux d'énergie. De même, nous voudrions trouver un courant de probabilité tel que, s'il y a quelque changement dans la densité de probabilité (la probabilité de trouver l'électron dans un volume-unité), cela puisse être considéré comme provenant du flux ou du reflux, d'un certain courant. Un tel courant serait un vecteur qui pourrait être interprété de la façon suivante: la composante x serait la probabilité totale par seconde et par unité de surface, pour qu'une particule, traverse suivant x, un plan parallèle au plan yz. La traversée vers $+x$ est considérée comme un flux positif et la traversée dans la direction opposée comme un flux négatif.

Existe-t-il un tel courant? Eh bien, vous savez que la densité de probabilité $P(\mathbf{r}, t)$ est donnée en termes de la fonction d'onde par:

$$P(r, t) = \psi^*(r, t)\psi(r, t). \tag{21.7}$$

Je demande alors: y a-t-il un courant $\mathbf{J}$ tel que

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\nabla \cdot J? \tag{21.8}$$

Si je prends la dérivée par rapport au temps de l'Eq. (21.7), j'obtiens deux termes:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}. \tag{21.9}$$

Utilisez maintenant l'équation de Schrödinger – Eq. (21.3) – pour $\partial\psi/\partial t$ et prenez son complexe conjugué pour avoir $\partial\psi^*/\partial t$, chaque i ayant son signe inversé. Vous obtenez:

$$\begin{aligned}\frac{\partial P}{\partial t} = &-\frac{i}{\hbar}\psi^* \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - qA\right)\cdot\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - qA\right)\psi + e\phi\psi^*\psi \\ &- \psi\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla + qA\right)\cdot\left(\frac{\hbar}{i}\nabla + qA\right)\psi^* - e\phi\psi\psi^*.\end{aligned} \tag{21.10}$$

Les termes de potentiel et un tas d'autres choses disparaissent. Et il se trouve, en effet, que tout ce qui reste peut se mettre sous la forme d'une divergence parfaite. L'ensemble de l'équation est équivalent à:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\nabla \cdot \left\{\frac{1}{2m}\psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - qA\right)\psi + \psi\left(-\frac{\hbar}{i}\nabla - qA\right)\psi^*\right\}. \tag{21.11}$$

En réalité, ce n'est pas aussi compliqué que cela le paraît. C'est une combinaison symétrique de ψ^*, multipliée par une certaine opération sur ψ, plus ψ^* par l'opération complexe conjuguée

[3] Volume II, paragraphe 27-1.

sur ψ. C'est une certaine quantité plus son propre complexe conjugué, l'ensemble est donc réel, comme il se doit. On peut se souvenir de l'opération, sachant qu'elle est constituée simplement de l'opérateur de moment $\hat{\mathcal{P}}$ moins $q\mathbf{A}$. Je pourrais écrire le courant de l'Eq. (21.8) comme suit:

$$J = \frac{1}{2}\left\{\left[\frac{\hat{\mathcal{P}} - qA}{m}\psi\right]^* \psi + \psi^* \left[\frac{\hat{\mathcal{P}} - qA}{m}\right]\psi\right\}. \tag{21.12}$$

Il existe alors un courant $\mathbf{J}$ qui complète l'Eq. (21.8).

L'équation (21.10) montre que la probabilité est conservée localement. Si une particule disparaît d'une région, elle ne peut apparaître dans une autre, sans qu'il se passe quelque chose entre les deux. Imaginez que la première région est entourée d'une surface fermée, assez éloignée pour que la probabilité d'y trouver l'électron soit nulle. La probabilité totale de trouver l'électron quelque part à l'intérieur de cette surface est donnée par l'intégrale de volume de P. Mais, selon le théorème de Gauss, l'intégrale de volume de la divergence de $\mathbf{J}$ est égale à l'intégrale de surface de $\mathbf{J}$. Si ψ est nul sur la surface, l'Eq. (21.10) dit que $\mathbf{J}$ est nul sur la surface; ainsi la probabilité totale de trouver la particule à l'intérieur ne peut donc pas changer. Ce n'est que si une partie de la probabilité s'approche de la frontière, qu'une partie pourra s'en échapper. Nous pouvons dire que la probabilité ne peut sortir du volume, qu'en traversant la surface – et c'est cela, la conservation locale.

21-3 Deux sortes d'impulsion

L'équation du courant est assez intéressante mais elle peut parfois sembler troublante. Il serait satisfaisant de concevoir le courant comme le produit de la densité de particule par la vitesse. La densité devrait être quelque chose du genre $\psi\psi^*$, ce qui colle bien. D'autre part, chacun des deux termes de l'Eq. (21.12) a la forme typique d'une valeur moyenne, celle de l'opérateur

$$\frac{\hat{\mathcal{P}} - qA}{m}, \tag{21.13}$$

aussi, peut-être faudrait-il le considérer comme l'opérateur de vitesse d'écoulement. Nous aurions donc deux suggestions quant à la relation entre la vitesse et l'impulsion car on peut aussi envisager que l'impulsion divisée par la masse, $\hat{\mathcal{P}}/m$, constitue une vitesse. Les deux possibilités diffèrent par le potentiel vecteur.

Il se trouve que ces deux possibilités étaient déjà apparues en physique classique: l'impulsion pouvait se définir de deux manières[4]. L'une d'elle s'appelle « l'impulsion cinématique » mais pour plus de clarté je l'appellerai dans cette leçon « l'impulsion mv ». C'est l'impulsion obtenue en multipliant la masse par la vitesse. L'autre est une impulsion plus mathématique plus abstraite, quelquefois appelée « impulsion dynamique » et que j'appellerai « l'impulsion p ». Les deux possibilités sont

$$\text{impulsion } mv = m\mathbf{v} \tag{21.14}$$

$$\text{impulsion } p = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}. \tag{21.15}$$

[4] Voyez, par exemple, J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley and Sons, Inc., New York (1962), p. 408.

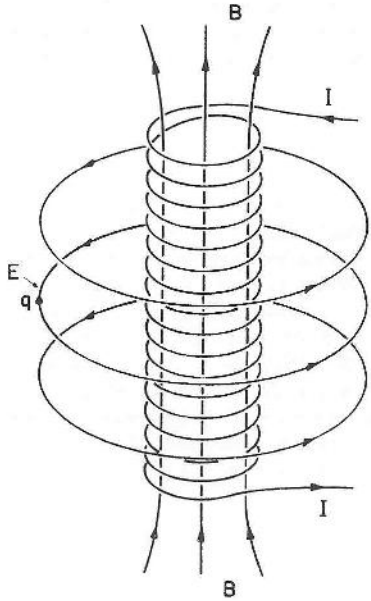


Fig. 21-2. Le champ électrique à l'extérieur d'un solénoïde de courant croissant.

En mécanique quantique, lorsqu'il y a des champs magnétiques, c'est l'impulsion p qui se trouve reliée à l'opérateur de gradient $\hat{\nabla}$; il en résulte que (21.13) est l'opérateur d'une vitesse.

Je voudrais faire une rapide digression pour vous montrer de quoi il s'agit – et pourquoi il doit y avoir en mécanique quantique l'équivalent de l'Eq. (21.15). La fonction d'onde varie avec le temps selon les prescriptions de l'équation de Schrödinger dans l'Eq. (21.3). Si je changeais subitement le potentiel vecteur, la fonction d'onde, au tout début, ne changerait pas; seul son taux de variation serait modifié. Imaginez maintenant ce qui se passerait dans les circonstances suivantes. Supposez un long solénoïde dans lequel je puisse produire un flux de champ magnétique (champ B), comme indiqué dans la Fig. 21-2. Et il y a une particule chargée au voisinage. Supposez que ce flux soit établi de façon presque instantanée depuis la valeur zéro jusqu'à une certaine valeur. Au début, j'ai un potentiel vecteur nul et j'établis ensuite un potentiel vecteur non nul. Autrement dit, je produis brusquement un potentiel vecteur circulaire **A**. Vous vous souvenez que l'intégrale de ligne de **A** le long d'une boucle est égale au flux de **B** à travers cette boucle[5]. Que va-t-il se passer si j'établis brusquement un potentiel vecteur? D'après l'équation quantique, le brusque changement de **A** ne provoque pas un brusque changement de ψ; la fonction d'onde reste la même. Le gradient reste donc lui aussi inchangé.

Mais rappelez-vous ce qui se passe quand j'établis brusquement un flux. Pendant le temps bref où le flux s'accroît, un champ électrique est produit,

[5] Volume II, chapitre 14, paragraphe 14-1.

dont l'intégrale de ligne est égale au taux de variation du flux:

$$E = -\frac{\partial A}{\partial t}. \tag{21.16}$$

Si la variation de flux est très brusque, le champ électrique est énorme et il agit sur la particule. La force qui s'exerce est le produit de la charge et du champ électrique et, en même temps que le flux s'établit, la particule reçoit une impulsion totale (c'est-à-dire une variation de $m\mathbf{v}$) égale à $-q\mathbf{A}$. En d'autres termes, si vous établissez brusquement un potentiel vecteur au voisinage d'une charge, cette charge se saisit immédiatement d'une impulsion «$m\mathbf{v}$» égale à $-q\mathbf{A}$. Mais il y a une certaine chose qui ne varie pas immédiatement et c'est la différence entre $m\mathbf{v}$ et $-q\mathbf{A}$. La somme $\mathbf{p} = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}$ reste donc inchangée quand vous faites un changement brusque du potentiel vecteur. Cette quantité $\mathbf{p}$ est celle que nous avons appelée impulsion p; elle a une grande importance en dynamique dans la mécanique classique, elle a aussi un sens très précis en mécanique quantique. Elle dépend du type de la fonction d'onde et c'est à elle que l'on doit identifier l'opérateur

$$\hat{\mathcal{P}} = \frac{\hbar}{i}\nabla.$$

21-4 La signification de la fonction d'onde

En même temps qu'il découvrait son équation, Schrödinger découvrait la loi de conservation, Eq. (21.9), qui en résulte. Mais il imaginait à tort que P était la densité de charge de l'électron et que $\mathbf{J}$ était la densité de courant électrique; il pensait donc que les électrons interagissent avec le champ électromagnétique par l'intermédiaire de ces charges et courants. Quand il résolvait ses équations pour l'atome d'hydrogène et calculait ψ, il ne cherchait pas la probabilité de quoi que ce soit – les amplitudes n'existaient pas à ce moment-là – son interprétation était tout à fait différente. Le noyau de l'atome était stationnaire, mais il y avait tout autour des courants en mouvement; les charges P et les courants $\mathbf{J}$ devaient créer des champs électromagnétiques et l'objet devait ainsi rayonner de la lumière. Mais, en traitant un certain nombre de problèmes, il s'aperçut bientôt que cela n'allait pas tout à fait. C'est à ce stade que Born a apporté une contribution essentielle à nos idées sur la mécanique quantique. C'est Born (du moins à notre connaissance) qui a su interpréter correctement le ψ de l'équation de Schrödinger en termes d'une amplitude de probabilité – cette idée difficile selon laquelle le carré de l'amplitude n'est pas la densité de charge, mais seulement la probabilité par unité de volume pour trouver un électron en ce point, toute sa charge étant en ce point lorsqu'on l'y trouve. Toute cette idée est due à Born.

Pour un électron dans un atome, la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ ne représente donc pas un électron étalé avec une densité de charge étalée. L'électron est soit ici, soit là, soit quelque part ailleurs, mais où qu'il soit c'est une charge ponctuelle. D'un autre côté, imaginez une situation telle qu'il y ait un nombre énorme de particules toutes exactement dans le même état, avec la même fonction d'onde. Qu'importe? L'une d'elle est ici, une autre là, et la probabilité de trouver n'importe laquelle en un point donné est proportionnelle à $\psi\psi^*$. Mais, puisqu'il y a tant de particules, dans un volume quelconque $dx\,dy\,dz$ j'en

trouverai en général un nombre voisin de $\psi\psi^* \, dx \, dy \, dz$. Dans une situation où ψ est la fonction d'onde pour chacune des particules d'un lot considérable de particules se trouvant toutes dans le même état, $\psi\psi^*$ *peut* s'interpréter comme la densité de particules. Si, de plus, chacune des particules porte la même charge q, on peut aller jusqu'à interpréter $\psi\psi^*$ comme la densité d'*électricité*. Normalement, on donne à $\psi\psi^*$ les dimensions d'une densité de probabilité; il faut alors multiplier $\psi\psi^*$ par q pour lui donner les dimensions d'une densité de charge. Pour notre propos actuel, on peut introduire un facteur constant dans ψ et prendre $\psi\psi^*$ lui-même comme densité de charge électrique. Dans la ligne de cette interprétation, $\hat{J}$ (le courant de probabilité que j'ai calculé) devient directement la densité de courant électrique.

Ainsi, dans une situation où nous avons un très grand nombre de particules toutes exactement dans le même état, une nouvelle interprétation physique des fonctions d'onde est alors possible. La densité de charge et le courant électrique peuvent se calculer directement à partir des fonctions d'onde et les fonctions d'onde prennent alors une signification qui s'étend à des situations classiques, macroscopiques.

Un état de choses similaire peut concerner les particules neutres. Quand nous avons la fonction d'onde pour un photon unique, il s'agit de l'amplitude pour trouver un photon quelque part. Bien que nous ne l'ayons jamais écrite, il existe pour la fonction d'onde du photon une équation analogue à l'équation de Schrödinger pour l'électron. L'équation est exactement identique aux équations de Maxwell pour le champ électromagnétique et la fonction d'onde est la même que le potentiel vecteur **A**. Il se trouve d'ailleurs que la fonction d'onde est identiquement le potentiel vecteur. Physique quantique et physique classique sont une seule et même chose, du fait que les photons sont des particules de Bose sans interaction et qu'ils peuvent être nombreux dans un même état – comme vous le savez ils aiment à être dans un même état. A partir du moment où vous en avez des milliards dans un même état (c'est-à-dire dans la même onde électromagnétique), vous pouvez mesurer directement la fonction d'onde puisque c'est le potentiel vecteur. Bien sûr, c'est, historiquement, l'inverse qui s'est fait. Les premières observations ont porté sur des situations comportant beaucoup de photons dans un même état et l'on a pu ainsi découvrir l'équation correcte pour un photon unique en observant directement, à l'œil, à une échelle macroscopique, la nature de la fonction d'onde.

La difficulté avec l'électron est que vous ne pouvez pas en mettre plus d'un dans un même état. On a donc longtemps cru que la fonction d'onde de l'équation de Schrödinger n'aurait jamais de représentation macroscopique analogue à la représentation macroscopique de l'amplitude pour les photons. Pourtant, on se rend compte maintenant que le phénomène de supra-conductivité nous fournit précisément cette situation.

21-5 La supra-conductivité

Comme vous le savez, de très nombreux métaux deviennent supra-conducteurs au-dessous d'une certaine température[6] – cette température varie d'un métal à l'autre. Quand vous abaissez suffisamment la température, les métaux conduisent l'électricité sans aucune résistance.

---

[6] Observé pour la première fois par Onnes en 1911; H. K. Onnes, Comm. Phys. Lab., Univ. Leyden, N°s 119, 120, 122 (1911). Vous trouverez une excellente présentation très à jour sur ce sujet dans E. A. Lynton, *Superconductivity*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1962.

Ce phénomène a été observé pour un très grand nombre de métaux, mais pas pour tous, et la théorie de ce phénomène a été établie au prix de grandes difficultés. Il a fallu beaucoup de temps avant de comprendre ce qui se passe à l'intérieur des supra-conducteurs et j'en décrirai juste assez pour notre propos. Il se trouve que du fait des interactions des électrons avec les vibrations des atomes dans le réseau, il y a globalement une faible *attraction* effective entre les électrons. Il en résulte que les électrons s'assemblent, si je peux m'exprimer de façon très qualitative et grossière, en paires liées.

Vous savez qu'un électron unique est une particule de Fermi. Mais une paire liée va se comporter comme une particule de Bose, car si j'échange les deux électrons de la paire, je change deux fois le signe de la fonction d'onde, autrement dit je ne change rien. Une paire *est* une particule de Bose.

L'énergie de formation de paire – c'est-à-dire l'attraction moyenne – est très très faible. Il suffit d'un très faible niveau de température pour rompre les paires par agitation thermique et ramener ainsi les électrons à la situation d'électrons « normaux ». Mais lorsque vous abaissez suffisamment la température, ils doivent faire tout leur possible pour se placer dans l'état situé rigoureusement le plus bas; ils se rassemblent alors par paires.

Je ne veux pas vous laisser supposer que les paires sont vraiment compactes comme pour une particule ponctuelle. Il n'en va pas ainsi et c'est d'ailleurs l'origine de l'une des grandes difficultés rencontrées dans l'étude de ce phénomène. Les deux électrons qui forment la paire sont, de fait, étalés sur une distance considérable; et la distance moyenne entre les paires est sensiblement plus faible que la dimension d'une paire. Plusieurs paires occupent un même espace au même moment. Avoir compris pourquoi les électrons forment des paires dans un métal, et avoir su estimer l'énergie dégagée par la formation d'une paire, c'est un triomphe des temps récents. Ce point fondamental pour la théorie de la supra-conductivité a été expliqué pour la première fois dans la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer[7], mais ce n'est pas le sujet de ce séminaire. Nous admettrons cependant l'idée que, d'une manière ou d'une autre, les électrons s'associent en paires, que nous pouvons traiter ces paires à peu près comme des particules et que nous pouvons donc parler de la fonction d'onde pour une « paire ».

L'équation de Schrödinger pour la paire aura une certaine similitude avec l'Eq. (21.3). Il y aura cette différence que la charge q sera deux fois la charge d'un électron. D'autre part, nous ne connaissons pas l'inertie – ou masse effective – pour la paire dans le réseau cristallin; nous ne connaissons donc pas la valeur qu'il faut donner à m. Il ne faudrait pas non plus imaginer que nous avons la formulation exacte lorsque nous allons aux très grandes fréquences (ou très courtes longueurs d'onde), car l'énergie cinétique qui correspond aux fonctions d'onde oscillant très rapidement peut être suffisamment grande pour rompre les paires. A toute température finie, il existe toujours des paires qui sont rompues et dont le nombre suit la loi de Boltzmann. La probabilité pour qu'une paire se rompe est proportionnelle à $\exp(-E_{\text{paire}}/kT)$. Les électrons qui ne sont pas liés en paires sont appelés électrons « normaux »; ils se déplacent au sein du cristal de façon normale. Mais je ne vais m'occuper que de la situation où la température est quasiment zéro – ou, du moins, je laisserai tomber les complications dues à ceux des électrons qui ne sont pas en paires.

[7] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).

Puisque les paires d'électrons sont des bosons, lorsqu'il y en a un très grand nombre dans un état donné, l'amplitude est particulièrement grande pour que d'autres paires se placent dans le même état. Ainsi, presque toutes les paires vont s'enfermer dans *le même état* de plus basse énergie – il ne sera pas facile de faire passer l'une d'elles dans un autre état. L'amplitude pour aller dans le même état est plus grande que l'amplitude pour aller dans l'état inoccupé; il y a entre les deux le fameux facteur $\sqrt{n}$, où n est le niveau d'occupation de l'état le plus bas. Nous nous attendons donc que toutes les paires se placent dans le même état.

Que va donner notre théorie? J'appellerai ψ la fonction d'onde d'une paire dans l'état d'énergie le plus bas. Mais, étant donné que $\psi\psi^*$ sera proportionnelle à la densité de charge ρ, je peux aussi bien écrire ψ comme la racine carrée de la densité de charge, multipliée par un certain facteur de phase:

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \rho(\boldsymbol{r})e^{i\theta(\boldsymbol{r})}, \tag{21.17}$$

où ρ et θ sont des fonctions réelles de $\boldsymbol{r}$. (On peut bien sûr écrire n'importe quelle fonction sous cette forme.) Ce que nous entendons par densité de charge se conçoit bien, mais quel est le sens physique de la phase θ de la fonction d'onde? Eh bien, voyons ce qui se passe si nous portons $\psi(\boldsymbol{r})$ dans l'Eq. (21.12) et si nous exprimons la densité de courant en termes de ces nouvelles variables ρ et θ. C'est simplement un changement de variables et je ne ferais pas tous les calculs; le résultat est le suivant

$$\boldsymbol{J} = \frac{\hbar}{m}\left(\nabla\theta - \frac{q}{\hbar}\boldsymbol{A}\right)\rho\,. \tag{21.18}$$

La densité de courant et la densité de charge ayant l'une et l'autre un sens physique direct pour un gaz d'électrons de supra-conduction, ρ et θ sont l'un et l'autre des quantités réelles. La phase est tout aussi observable que ρ; c'est un élément de la densité de courant $\mathbf{J}$. La phase *absolue* n'est pas observable, mais si le gradient de la phase est connu en tous points, la phase est elle-même connue à une constante près. Vous pouvez définir la phase en un point, elle est alors déterminée en tous les points.

Incidemment, il vous est possible de mieux comprendre l'équation du courant, si vous considérez que la densité de courant $\mathbf{J}$ est *en fait* le produit de la densité de charge par la vitesse du mouvement du fluide d'électrons, soit donc $\mathbf{J} = \rho\mathbf{v}$. L'Eq. (21.18) est alors équivalente à

$$m\boldsymbol{v} = \hbar\nabla\theta - q\boldsymbol{A}. \tag{21.19}$$

Notez que l'impulsion $-m\boldsymbol{v}$ est faite de deux parties; l'une est une contribution du potentiel vecteur et l'autre dépend du comportement de la fonction d'onde. En d'autres termes, la quantité $\hbar\nabla\theta$ est précisément ce que nous avons appelé l'impulsion $\boldsymbol{p}$.

21-6 L'effet Meissner

Nous pouvons maintenant décrire certains des phénomènes de supra-conductivité. Il n'y a pas de résistance, parce que tous les électrons sont collectivement dans le même état. Dans un flux ordinaire de courant, vous éjectez tel ou tel électron en dehors du flux régulier et, progressivement, vous détériorez ainsi

l'impulsion globale. Mais ici, il est très difficile d'amener un électron à faire autre chose que ce que font les autres car la tendance de toutes les particules de Bose est d'aller dans un même état. Une fois un courant établi, il continue de circuler indéfiniment.

Il est facile également de comprendre que si vous avez un morceau de métal dans l'état supra-conductif et si vous établissez un champ magnétique qui ne soit pas trop fort (nous ne préciserons pas ce qu'il faut entendre par pas trop fort), le champ magnétique ne peut pas pénétrer dans le métal. Si, au moment où nous faisons monter le champ magnétique, une partie de ce champ pénétrait dans le cristal, il y aurait un certain taux de variation du flux, ce qui produirait un champ électrique et ce champ électrique produirait immédiatement un courant lequel, d'après la loi de Lenz, s'opposerait au flux. Étant donné que les électrons se déplacent tous ensemble, un champ électrique infinitésimal produira un courant suffisant pour s'opposer efficacement à tout champ magnétique appliqué. Par conséquent, si vous établissez le champ après avoir refroidi le métal jusqu'au niveau de supra-conduction, ce champ sera exclu du métal.

Voici un phénomène encore plus intéressant, en relation avec le précédent et découvert expérimentalement par Meissner[8]. Ayant un morceau de métal à haute température (c'est donc un conducteur normal), dans lequel vous établissez un champ magnétique, si vous abaissez ensuite la température au-dessous de la température critique (celle où le métal devient un supra-conducteur), *le champ est repoussé*. Autrement dit, le métal génère son propre courant – et ceci juste assez pour éjecter le champ.

Vous pouvez comprendre la raison de ce phénomène à partir des équations et j'aimerais vous montrer comment. Supposez que nous prenions un morceau d'un matériau supra-conducteur, un morceau d'un seul tenant. Dans toute situation stable, la divergence du courant doit être nulle puisque ce courant ne peut pas s'évader. Il est pratique de prendre zéro comme valeur de la divergence de **A**. (Je devrais expliquer pourquoi cette convention ne limite en rien la généralité, mais j'y perdrais trop de temps.) La divergence de l'Eq. (21.18) nous dit alors que le laplacien de θ est nul. Un instant. Et la variation de ρ? J'ai oublié de mentionner un point important. Il y a une répartition diffuse de charges positives dans le métal, du fait des ions atomiques du réseau. Si la densité de charge est uniforme, la charge globale est nulle et aussi le champ électrique. S'il y avait une accumulation d'électrons dans une région, la charge ne serait pas neutralisée; il en résulterait une répulsion fantastique qui disperserait les électrons*. Ainsi, dans des circonstances normales, la densité de charge des électrons dans le supra-conducteur est presque parfaitement uniforme – je peux considérer ρ comme constant. Par ailleurs, la seule façon que $\nabla^2\theta$ soit nul partout à l'intérieur du morceau de métal est que θ soit constant. Cela signifie que l'impulsion p ne contribue pas à **J**. L'Eq. (21.18) nous dit alors que le courant est proportionnel au produit de ρ et **A**. Ainsi, en tout point du morceau du matériau supra-conducteur, le courant est nécessairement proportionnel au potentiel vecteur:

$$\boldsymbol{J} = -\rho \frac{q}{m} \boldsymbol{A}. \tag{21.20}$$

[8] W. Weissner et R. Ochsenfeld, *Naturwiss.* **21**, 787 (1933).

* En fait, si le champ magnétique était trop élevé, des paires seraient rompues et les électrons «normaux» ainsi créés se déplaceraient et viendraient aider à neutraliser tout excès de charge positive. Cependant il faut de l'énergie pour fabriquer ces électrons normaux; une densité ρ presque uniforme est hautement favorable du point de vue de l'énergie et c'est là le point essentiel.

Puisque ρ et q sont de même signe (négatif) et que ρ est constant, je peux poser $\rho q/m = -$ (une certaine constante); d'où:

$$\mathbf{J} = -(\text{une certaine constante})\mathbf{A}.$$

Ce sont London et London[9] qui ont les premiers proposé cette équation pour expliquer les observations expérimentales sur la supra-conductivité – ceci bien avant que l'origine quantique de cet effet soit comprise.

Nous pouvons maintenant porter l'Eq. (21.20) dans les équations de l'électromagnétisme et ainsi calculer les champs. Le potentiel vecteur est relié à la densité de courant par

$$\nabla^2 A = -\frac{1}{\epsilon_0 c^2} J. \tag{21.22}$$

Si j'utilise pour $\mathbf{J}$ l'équation (21.21), j'obtiens

$$\nabla^2 A = \lambda^2 A, \tag{21.23}$$

où λ^2 est simplement une nouvelle constante;

$$\lambda^2 = \rho \frac{q}{\epsilon_0 m c^2}. \tag{21.24}$$

Nous allons maintenant essayer de résoudre cette équation pour $\mathbf{A}$ et de regarder de près ce qui se passe. Ainsi, à une dimension, l'Eq. (21.23) a des solutions exponentielles de la forme $e^{-\lambda x}$ et $e^{+\lambda x}$. Ces solutions impliquent que le potentiel vecteur doit *décroître* exponentiellement, de la surface à l'intérieur du matériau. (La solution croissante serait divergente.)

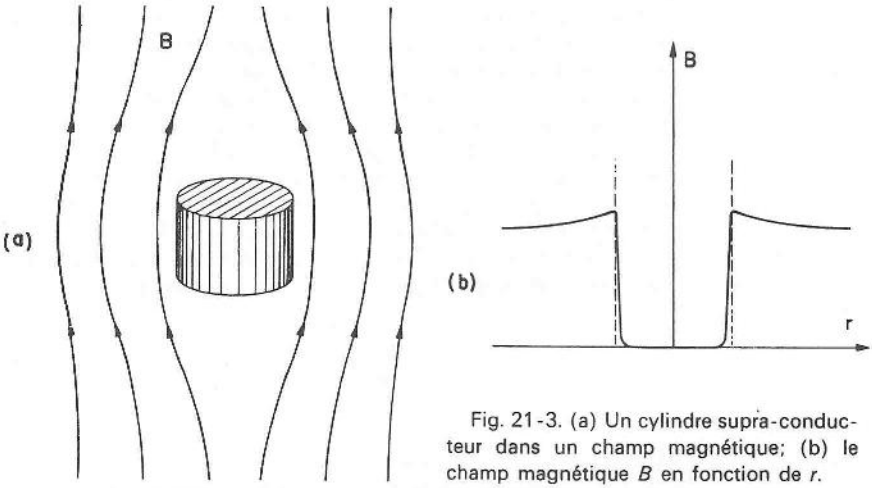


Fig. 21-3. (a) Un cylindre supra-conducteur dans un champ magnétique; (b) le champ magnétique B en fonction de r.

[9] H. London et F. London, *Proc. Roy. Soc.* (London) **A149**, 71 (1935); *Physica* **2**, 341 (1935).

Si le morceau de métal est très grand par rapport à $1/\lambda$, le champ ne pénètre que dans une couche fine le long de la surface – une couche d'épaisseur $1/\lambda$ environ. A part cela, l'intérieur est libre de tout champ, comme indiqué sur la Fig. 21-3. Voilà l'explication de l'effet Meissner.

Quelle est l'ordre de grandeur de la distance $1/\lambda$? Eh bien souvenez-vous que r_0, le « rayon électromagnétique » de l'électron (soit $2{,}8 \times 10^{-13}$ cm) est donné par

$$mc^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}.$$

Souvenez-vous aussi que dans l'Eq. (21.24), q est deux fois la charge de l'électron; ainsi

$$\frac{q}{\epsilon_0 mc^2} = \frac{8\pi r_0}{q_e}.$$

En écrivant $\rho = q_e N$, où N est le nombre d'électrons par cm³, nous obtenons

$$\lambda^2 = 8\pi N r_0. \tag{21.25}$$

Pour un métal tel que le plomb, il y a environ 3×10^{22} atomes par cm³; si chacun d'eux fournit un seul électron de conduction, $1/\lambda$ sera environ 2×10^{-5} cm. Cela vous donne l'ordre de grandeur.

21-7 Quantification du flux

L'équation de London, Eq. (21.21), a été proposée pour rendre compte des faits observés en supra-conductivité, y compris l'effet Meissner. Mais, dans les dernières années, il y a eu des prédictions encore plus spectaculaires. Déjà, London avait fait une prédiction si étrange que, pendant longtemps, personne n'y a prêté attention. Je vais vous en parler. Cette fois, au lieu de prendre un morceau d'un seul tenant, nous allons considérer un *anneau* dont l'épaisseur est grande par rapport à $1/\lambda$; nous allons essayer de voir ce qui se passerait si nous avions au début un champ magnétique dans le voisinage de l'anneau, si nous le refroidissions ensuite jusqu'à l'état de supra-conduction et si nous retirions ultérieurement la source initiale de **B**. La succession des événements est schématisée dans la Fig. 21-4. Dans l'état normal, il y a un champ au sein de l'anneau comme indiqué dans la partie (a) de la figure. Quand nous rendons l'anneau supra-conducteur, le champ est repoussé en dehors du *matériau* (comme nous venons de le voir). Il y aura à ce moment-là un certain flux à travers le trou de l'anneau comme indiqué dans la partie (b). Si nous retirons maintenant le champ externe, les lignes de champ qui passent à travers le trou seront « piégées », comme indiqué dans la partie (c). Le flux Φ dans le trou central ne peut pas décroître, car $\partial\Phi/\partial t$ doit être égal à l'intégrale de ligne de **E** le long de l'anneau, qui est nulle dans un supra-conducteur. Lorsque nous retirons le champ extérieur, un super-courant circulaire s'établit dans l'anneau, pour maintenir constant le flux à travers l'anneau. (C'est la vieille idée des courants de Foucault, mais avec, ici, une résistance nulle.) Cependant ces courants circuleront tous au voisinage de la surface (pas au-delà de $1/\lambda$), ce qui pourrait se démontrer par un raisonnement du type de celui que j'ai fait pour le bloc d'un seul tenant. Ces courants ont à la fois pour effet de maintenir le champ magnétique en dehors du corps de l'anneau et de produire le champ magnétique continuellement piégé.

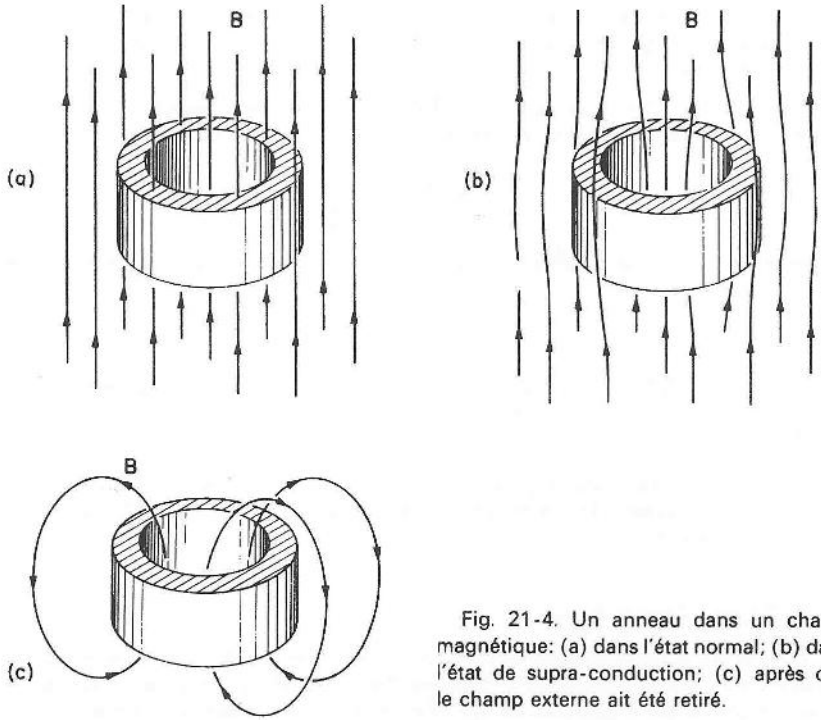


Fig. 21-4. Un anneau dans un champ magnétique: (a) dans l'état normal; (b) dans l'état de supra-conduction; (c) après que le champ externe ait été retiré.

Néanmoins, il y a entre le bloc et l'anneau une différence essentielle et nos équations prédisent un effet surprenant. Le raisonnement que j'ai fait précédemment pour montrer que θ est constant dans un bloc *ne s'applique pas pour un anneau*, comme vous pouvez le voir d'après les raisonnements suivants.

Au sein de l'anneau, la densité de courant $\boldsymbol{J}$ est nulle; par suite, l'Eq. (21.18) donne

$$\hbar\nabla\theta = q\boldsymbol{A}. \tag{21.26}$$

Prenons maintenant l'intégrale de $\boldsymbol{A}$ le long d'une boucle Γ, qui entoure le trou intérieur en passant dans la région centrale du métal, de façon à ne jamais s'approcher de la surface, comme indiqué sur la Fig. 21-5. L'Eq. (21.26) donne

$$\hbar\oint \nabla\theta \cdot d\boldsymbol{s} = q\oint \boldsymbol{A} \cdot d\boldsymbol{s}. \tag{21.27}$$

Mais vous savez que l'intégrale de $\boldsymbol{A}$ le long d'une boucle est égale au flux de $\boldsymbol{B}$ à travers cette boucle

$$\oint \boldsymbol{A} \cdot d\boldsymbol{s} = \Phi.$$

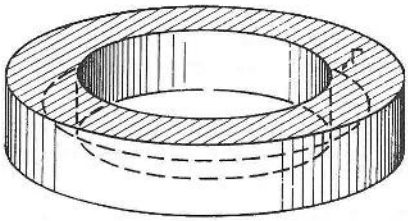


Fig. 21-5. La boucle Γ à l'intérieur d'un anneau supraconducteur.

L'équation (21.27) devient donc

$$\oint \nabla\theta \cdot ds = \frac{q}{\hbar}\Phi. \tag{21.28}$$

L'intégrale d'un gradient entre deux points (par exemple du point 1 au point 2) est égale à la différence des valeurs de la fonction en ces deux points. Ceci s'écrit,

$$\int_1^2 \nabla\theta \cdot ds = \theta_2 - \theta_1.$$

Si nous laissons se joindre les deux bouts-points 1 et 2, à fermer la boucle, vous pourriez penser à première vue que θ_2 sera égal à θ_1 et que l'intégrale de l'Eq. (21.28) sera donc nulle. Ce serait vrai pour une boucle fermée à l'intérieur d'un supra-conducteur fait d'un bloc à connection simple, mais ce n'est pas forcément vrai pour un anneau. La seule condition physique que nous puissions imposer, c'est que *la fonction d'onde ne puisse avoir qu'une seule valeur en chaque point*. Quoi que fasse θ lorsqu'on tourne autour de l'anneau, le θ que vous obtenez après retour au point de départ doit donner la même valeur pour la fonction d'onde

$$\psi = \sqrt{\rho}e^{i\theta}.$$

C'est ce qui se passera si θ a changé de $2\pi n$, où n est un entier. Donc, après un tour complet autour de l'anneau, le terme de droite de l'Eq. (21.27) doit valoir $\hbar \cdot 2\pi n$. En utilisant l'Eq. (21.28), j'obtiens que

$$2\pi n\hbar = q\Phi. \tag{21.29}$$

Le flux piégé doit toujours être le produit de $2\pi\hbar/q$ par un entier! Si vous imaginiez l'anneau comme un objet classique et de conductivité idéalement parfaite (c'est-à-dire infinie), vous penseriez que quel que soit le flux qui s'y trouve initialement, ce flux resterait là – que donc n'importe quelle quantité de flux pourrait être piégée. Mais la théorie quantique de la supra-conductivité nous dit que le flux peut être égal à zéro ou $2\pi\hbar/q$ ou $4\pi\hbar/q$ ou $6\pi\hbar/q$ et ainsi de suite, les valeurs intermédiaires étant exclues. Le flux doit être un multiple d'une unité quantique fondamentale.

London[10] avait prédit que le flux piégé par un anneau supra-conducteur serait quantifié et que les valeurs possibles du flux seraient données par l'Eq. (21.29), où q est égal à la charge de l'électron. Selon London, l'unité de base du flux devrait être $2\pi\hbar/q_e$, c'est-à-dire environ 4×10^{-7} gauss = cm². Pour vous représenter

[10] F. London, *Superfluids*; John Wiley and Sons, Inc., New York, 1950, Vol. I, p. 152.

ce flux, pensez à un tout petit cylindre d'un millimètre de diamètre; lorsque le flux est égal à la quantité ci-dessus, le champ magnétique au centre est d'environ un pour cent du champ magnétique terrestre. Il devrait être possible d'observer ce flux à l'aide d'une mesure magnétique très sensible.

En 1961, ce flux quantifié a été recherché et trouvé par Deaver et Fairbank[11] à l'université de Stanford et, à peu près en même temps par Doll et Nabauer[12] en Allemagne.

Dans l'expérience de Deaver et Fairbank, le tout petit cylindre de supra-conducteur a été réalisé par dépôt électrolytique d'une mince couche d'étain sur un fil de cuivre d'un centimètre de longueur et de $1{,}3 \times 10^{-3}$ cm de diamètre (N° 56). L'étain devient supra-conducteur au-dessous de 3,8°K, tandis que le cuivre reste normal. Le fil était placé dans un faible champ magnétique contrôlé et la température était abaissée jusqu'à ce que l'étain soit devenu supra-conducteur. La source externe de champ était alors supprimée. Du fait de la loi de Lenz, vous vous attendriez à ce qu'un courant se crée de sorte que le flux à l'intérieur reste le même. Le petit cylindre devrait avoir maintenant un moment magnétique proportionnel au flux interne. Le moment magnétique a été mesuré en faisant osciller le fil verticalement (comme l'aiguille sur une machine à coudre mais à un rythme de 100 cycles par seconde) à l'intérieur de deux petites bobines situées vers les extrémités du cylindre d'étain. Le voltage induit sur les bobines est alors une mesure du moment magnétique.

Lorsqu'ils ont fait leur expérience, Deaver et Fairbank ont trouvé que le flux était quantifié *mais que l'unité de base n'était que la moitié de ce qu'avait prédit London.* Doll et Nabauer ont obtenu le même résultat. Ce résultat a d'abord paru très mystérieux*, mais nous savons maintenant pourquoi il doit en être ainsi. Selon la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer, la quantité q dans l'Eq. (21.19) est la charge d'une *paire* d'électrons, ce qui vaut $2q_e$. L'unité de base du flux est donc

$$\Phi_0 = \frac{\pi\hbar}{q_e} \approx 2 \times 10^{-7} \text{ gauss-cm} \tag{21.30}$$

c'est-à-dire la moitié de la quantité prédite par London. Maintenant tout s'accorde bien et les mesures montrent que l'effet purement quantique se manifeste bien, comme prévu, à grande échelle

21-8 La dynamique de la supra-conductivité

L'effet Meissner et la quantification du flux sont deux confirmations de nos idées. Pour être complet, je voudrais vous montrer ce que donneraient de ce point de vue les équations d'un fluide supra-conducteur – c'est assez intéressant. Jusqu'à présent, je n'ai introduit l'expression de ψ que dans des équations concernant la densité de charge et le courant. Si je l'introduis dans l'équation de

[11] B. S. Deaver, Jr., et W. M. Fairbank, *Phys. Rev. Letters* 7, 43 (1961).

[12] R. Doll et M. Nabauer, *Phys. Rev. Letters* 7, 51 (1961).

* Il est vrai qu'Onsager avait déjà pensé que cela pourrait se produire (voir F. London, ref. 10), mais personne n'avait compris pourquoi.

Schrödinger complète, j'obtiens des équations pour ρ et θ. Regardons ce qui en ressort: cela en vaut sûrement la peine, car nous avons un « fluide » de paires d'électrons ayant une densité de charge ρ et un mystérieux θ – essayons donc de voir quel genre d'équations on obtient pour un tel « fluide »! Nous portons donc la fonction d'onde de l'Eq. (21.17) dans l'équation de Schrödinger (21.3) en nous souvenant que ρ et θ sont des fonctions réelles de x, y et z. Si nous séparons les parties réelles et imaginaires, nous obtenons alors deux équations. Comme pour l'Eq. (21.19), je peux les écrire sous une forme concise, en utilisant

$$\frac{\hbar}{m}\nabla\theta - \frac{q}{m}A = v. \tag{21.31}$$

L'une des équations que j'obtiens ainsi est

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \nabla\cdot\rho v. \tag{21.32}$$

Comme ρv est en premier lieu **J**, nous retrouvons une fois de plus l'équation de continuité. J'obtiens une autre équation, qui dit comment varie θ; c'est

$$\hbar\frac{\partial\theta}{\partial t} = -\frac{m}{2}v^2 + q\phi - \frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{\sqrt{\rho}}\nabla^2(\sqrt{\rho})\right\}. \tag{21.33}$$

Ceux qui seraient tout à fait familiarisés avec l'hydro-dynamique (et je suis bien convaincu qu'il y en a peu parmi vous) reconnaîtront là les équations du mouvement pour un fluide chargé électriquement, s'ils identifient $\hbar\theta$ au « potentiel de vitesse » – néanmoins, le dernier terme, qui serait l'énergie de compression du fluide, dépend d'une étrange manière de la densité ρ. De toute façon, l'équation nous dit que le taux de changement de la quantité $\hbar\theta$ est donné par le terme d'énergie cinétique, $1/2\ mv^2$, plus un terme d'énergie potentielle, $q\phi$, et encore un terme suppplémentaire, qui contient le facteur $\hbar^2$ et que nous pourrions appeler une « énergie quantique ». Nous avons vu qu'à l'intérieur d'un supra-conducteur les forces électrostatiques imposent à ρ de rester très uniforme; ce terme quantique peut donc très certainement être négligé dans toute application pratique, pourvu que l'on ait une seule région de supra-conduction. Si nous avons deux supra-conducteurs jointifs (ou toute autre situation telle que la valeur de ρ puisse changer rapidement), ce terme peut devenir important.

Pour ceux qui ne sont pas aussi familiers avec les équations de l'hydro-dynamique, je peux utiliser l'Eq. (21.31) pour exprimer θ en termes de v et ensuite récrire l'Eq. (21.33) sous une forme qui rend la physique plus apparente. En prenant le gradient de toute l'Eq. (21.33) et en exprimant $\nabla\theta$ en termes de **A** et v à l'aide de (21.31), j'obtiens

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{q}{m}\left(-\nabla\phi - \frac{\partial A}{\partial t}\right) - v\times(\nabla\times v) - (v\times\nabla)v - \nabla\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\sqrt{\rho}}\nabla^2\sqrt{\rho}\right). \tag{21.34}$$

Que signifie cette équation? D'abord, souvenez-vous que

$$-\nabla\phi - \frac{\partial A}{\partial t} = E. \tag{21.35}$$

Notez ensuite que si je prends le rotationnel de l'Eq. (21.29) j'obtiens

$$\nabla \times v = -\frac{q}{m} \nabla \times A, \tag{21.36}$$

car le rotationnel d'un gradient est toujours zéro. Mais, $\nabla \times \mathbf{A}$ c'est le champ magnétique $\mathbf{B}$, ainsi le premier des deux termes peut s'écrire

$$\frac{q}{m}(E + v \times B).$$

Enfin, vous devez comprendre que $\partial \mathbf{v}/\partial t$ représente le taux de changement de la vitesse du fluide en un point. Si vous fixez votre attention sur une particule donnée, son accélération est la dérivée *totale* de $\mathbf{v}$ (c'est ce qu'on appelle parfois en dynamique des fluides l'« accélération *comoving* ») qui est reliée à $\partial \mathbf{v}/\partial t$ par[13]

$$\left.\frac{dv}{dt}\right|_{\text{comoving}} = \frac{\partial v}{\partial t} + (v \cdot \nabla)v. \tag{21.37}$$

Ce terme supplémentaire se retrouve aussi comme troisième terme de droite dans l'Eq. (21.25). En le faisant passer sur la gauche, je peux écrire l'Eq. (21.25) de la manière suivante:

$$m \left.\frac{dv}{dt}\right|_{\text{comoving}} = q(E + v \times B) - \nabla \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{\rho}} \nabla^2 \sqrt{\rho}\right). \tag{21.38}$$

D'après l'Eq. (21.36), nous savons aussi que

$$\nabla \times v = -\frac{q}{m} B. \tag{21.39}$$

Ces deux équations sont les deux équations du mouvement d'un fluide d'électrons. La première équation est simplement la loi de Newton pour un fluide chargé, placé dans un champ magnétique. Elle dit que l'accélération de chaque particule du fluide provient de la force de Lorentz ordinaire $q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$, plus une force supplémentaire qui est le gradient d'un certain potentiel quantique de nature quasi-mystique – c'est une force qui n'est pas très grande, sauf à la jonction entre deux supra-conducteurs. La seconde équation dit que le fluide est « idéal » – puisque le rotationnel de $\mathbf{v}$ a une divergence nulle (la divergence de $\mathbf{B}$ est toujours nulle). Il en résulte que la vitesse peut s'exprimer en terme d'un potentiel de vitesse. On écrit d'ordinaire que $\nabla \times \mathbf{v} = 0$ pour un fluide idéal, mais pour *un fluide idéal chargé et placé dans un champ magnétique* cette relation est remplacée par l'Eq. (21.40).

Ainsi, les équations de Schrödinger pour les paires d'électrons dans un supra-conducteur nous donnent les équations du mouvement d'un fluide idéal chargé. Pour résoudre n'importe quel problème concernant les supra-conducteurs, vous prenez ces équations sur les fluides [ou les deux équations équivalentes (21.32) et (21.33)] et vous les combinez avec les équations de Maxwell pour obtenir les champs. (Les charges et les courants que vous utilisez pour obtenir

[13] Voir volume II, paragraphe 40-2.

les champs doivent bien entendu inclure les contributions du supra-conducteur ainsi que des sources externes.)

Incidemment, je crois que l'Eq. (21.38) n'est pas tout à fait correcte; elle devrait avoir un terme de plus faisant intervenir la densité. Ce nouveau terme ne dépend pas de la mécanique quantique, il provient de l'énergie ordinaire qui est associée aux variations de densité. Tout comme dans un fluide ordinaire, il doit y avoir une densité d'énergie potentielle proportionnelle au carré de la déviation de ρ par rapport à ρ_0, la densité au repos (laquelle est égale, dans notre cas, à la densité de charge dans le réseau cristallin). Puisqu'il doit y avoir des forces proportionnelles au gradient de cette énergie, il faut qu'il y ait dans l'Eq. (21.38) un terme de la forme: (const) $\nabla (\rho - \rho_0)^2$. Ce terme n'est pas apparu au cours du calcul, parce qu'il vient des interactions entre particules, que j'ai négligées en utilisant une approximation de particules indépendantes. C'est pourtant précisément cette force à laquelle je me suis référé lorsque j'ai dit, qualitativement, que les forces électrostatiques devaient tendre à maintenir presque constant à l'intérieur du supra-conducteur.

21-9 La jonction Josephson

Je voudrais discuter à présent d'une situation très intéressante, qui a été notée par Josephson[14] alors qu'il était en train d'étudier ce qui peut se produire à la jonction entre deux supra-conducteurs. Supposez que nous ayons deux supra-conducteurs réunis par une mince couche d'un matériau isolant comme dans la Fig. 21-6. Un tel dispositif est maintenant appelé «jonction Josephson». Si la couche isolante est épaisse, les électrons ne peuvent pas passer à travers; mais si la couche est suffisamment mince, il peut y avoir une appréciable amplitude quantique pour que les électrons sautent d'un bord à l'autre. C'est simplement un autre cas quantique de pénétration d'une barrière. En analysant cette situation Josephson a découvert qu'un certain nombre de phénomènes étranges devaient se produire.

Pour faire l'analyse de ces jonctions, j'appellerai ψ, l'amplitude pour trouver l'électron d'un côté et ψ_2 celle pour le trouver de l'autre côté. Dans l'état de supra-conduction la fonction d'onde ψ_1 est la fonction d'onde commune à tous les électrons du côté 1 et ψ_2 est la fonction correspondante pour l'autre côté.

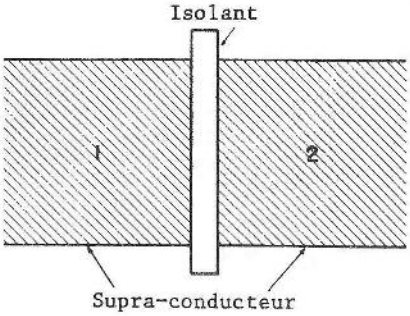


Fig. 21-6. Deux supra-conducteurs séparés par une mince couche isolante.

[14] B. D. Josephson, *Physics Letters* 1, 251 (1962).

Je pourrais traiter ce problème pour diverses sortes de supra-conducteurs, mais prenons une situation très simple, dans laquelle il y a le même matériau des deux côtés, de sorte que la jonction est symétrique et simple. Et, pour l'instant, ne mettons pas de champ magnétique. Les deux amplitudes doivent être reliées de la manière suivante:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = U_1\psi_1 + K\psi_2,$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = U_2\psi_2 + K\psi_1.$$

La constante K est une caractéristique de la jonction. Si K était nul, ces deux équations décriraient simplement l'état d'énergie le plus bas – d'énergie U – de chaque supra-conducteur. Mais il y a un couplage entre les deux côtés, du fait de l'amplitude K de transfert vers l'une ou l'autre région. (K n'est autre que l'amplitude de «flip-flop» – qu'a un système à deux états pour basculer d'un état à l'autre.) Si les deux côtés sont identiques, U_1 doit être égal à U_2, et je peux les éliminer (en fixant le zéro d'énergie à leur valeur commune). Mais supposez que je réunisse maintenant les deux régions supra-conductrices aux deux électrodes d'une batterie, créant ainsi une différence de potentiel V à travers la jonction. J'ai alors $U_1 - U_2 = qV$. Pour faciliter les calculs, je peux définir le zéro d'énergie à mi-chemin entre U_1 et U_2; les deux équations sont alors

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} &= \frac{qV}{2}\psi_1 + K\psi_2, \\ i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} &= -\frac{qV}{2}\psi_2 + K\psi_1. \end{aligned} \tag{21.40}$$

Ce sont les équations standards pour deux états quantiques couplés. Cette fois nous allons analyser ces équations d'une autre manière. Faisons les substitutions

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \sqrt{\rho_1}e^{i\theta_1}, \\ \psi_2 &= \sqrt{\rho_2}e^{i\theta_2}, \end{aligned} \tag{21.41}$$

où θ_1 et θ_2 sont les phases pour chacun des côtés de la jonction et ρ_1 et ρ_2 sont les densités d'électrons. Souvenez-vous qu'en pratique, ρ_1 et ρ_2 sont presque identiques, ils sont l'un et l'autre voisins de ρ_0, la densité normale d'électrons dans le matériau supra-conducteur. Si maintenant vous portez ces expressions de ψ_1 et ψ_2 dans l'Eq. (21.40), vous obtenez, en séparant parties réelles et parties imaginaires, quatre équations. En posant pour simplifier $(\theta_2 - \theta_1) = \delta$, nous obtenons

$$\dot{\rho}_1 = +\frac{2}{\hbar}K\sqrt{\rho_2\rho_1}\sin\delta, \qquad \dot{\rho}_2 = -\frac{2}{\hbar}K\sqrt{\rho_2\rho_1}\sin\delta, \tag{21.42}$$

$$\dot{\theta}_1 = +\frac{K}{\hbar}\sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}\cos\delta - \frac{qV}{2\hbar}, \qquad \dot{\theta}_2 = +\frac{K}{\hbar}\sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}\cos\delta + \frac{qV}{2\hbar}. \tag{21.43}$$

Les deux premières équations nous disent que $\dot{\rho}_1 = -\dot{\rho}_2$. « Mais, allez-vous penser, ils doivent être nuls tous les deux, puisque ρ_1 et ρ_2 sont l'un et l'autre constants. » Pas tout à fait. Ces équations ne racontent pas toute l'histoire. Elles nous disent ce que seraient $\dot{\rho}_1$ et $\dot{\rho}_2$ *s'il n'y avait pas ces forces électriques supplémentaires*, dues à ce que le fluide d'électrons ne compense pas exactement les ions positifs du voisinage. Ces équations nous disent comment les densités *se mettraient à* changer; elles décrivent donc le type de courant qui s'amorcerait. Ce courant, disons celui qui va du côté 1 au côté 2, serait simplement $\dot{\rho}_1$ (ou $-\dot{\rho}_2$), soit

$$J = \frac{2K}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2}\sin\delta. \tag{21.44}$$

Un tel courant aurait vite fait de charger le côté 2, si nous n'avions pas oublié que les deux côtés sont reliés par des fils à une batterie. Ce courant qui s'établit ne va pas charger la région 2 (ou décharger la région 1), car des courants vont circuler de manière à maintenir le potentiel constant. Ces courants provenant de la batterie n'ont pas été inclus dans nos équations. En fait, quand on en tient compte, ρ_1 et ρ_2 ne changent pas, et c'est encore l'Eq. (21.44) qui détermine le courant au travers de la jonction.

Puisque ρ_1 et ρ_2 restent constants et voisins de ρ_0, posons $2K\rho_0/\hbar = J_0$ et écrivons

$$J = J_0 \sin\delta. \tag{21.45}$$

comme K, J_0 est un nombre caractéristique d'une jonction donnée.

Les deux autres équations (21.43) nous renseignent sur θ_1 et θ_2. Ce qui nous intéresse, pour utiliser l'Eq. (21.45), c'est la différence $\delta = \theta_2 - \theta_1$; ce que nous obtenons, c'est

$$\dot{\delta} = \dot{\theta}_2 - \dot{\theta}_1 = \frac{qV}{\hbar}. \tag{21.46}$$

Nous pouvons donc écrire

$$\delta(t) = \delta_0 + \frac{q}{\hbar}\int V(t)\,dt, \tag{21.47}$$

où δ_0 est la valeur de δ à $t = 0$. Souvenez-vous aussi que q est la charge d'une paire: $q = 2q_e$. Dans les équations (21.45) et (21.47), nous tenons un résultat important: la théorie générale de la jonction Josephson.

Maintenant quelles en sont les conséquences? Mettez d'abord un voltage continu. Si vous mettez un voltage continu, V_0, l'argument du sinus devient $[\delta_0 + (q/\hbar)V_0t]$. Comme $\hbar$ est un nombre petit, (dans l'échelle usuelle des temps et voltage), le sinus aura une oscillation assez rapide et le courant global se réduira à zéro. (En fait, comme la température n'est pas nulle, vous aurez un faible courant dû à la conduction des électrons « normaux ».) Par contre, si vous avez un voltage *nul* à travers la jonction, vous pouvez obtenir un courant! En l'absence de voltage, le courant peut prendre n'importe quelle valeur entre $+J_0$ et $-J_0$ (c'est δ_0 qui décidera de la valeur du courant). Et si vous essayez de mettre un voltage, le courant va disparaître. Cet étrange comportement a été récemment observé expérimentalement[15].

[15] P. W. Anderson et J. M. Rowell, *Phys. Rev. Letters* **10**, 230 (1963).

Il existe une autre façon d'obtenir un courant: en appliquant un voltage de très haute fréquence en plus du voltage continu. Soit

$$V = V_0 + v \cos \omega t,$$

où $v \ll V$. $\delta(t)$ est alors

$$\delta_0 + \frac{q}{\hbar} V_0 t + \frac{q}{\hbar} \frac{v}{\omega} \sin \omega t.$$

D'autre part, pour Δx petit,

$$\sin (x + \Delta x) \approx \sin x + \Delta x \cos x.$$

En utilisant cette approximation pour sin δ, j'obtiens

$$J = J_0 \left[\sin \left(\delta_0 + \frac{q}{\hbar} V_0 t \right) + \frac{q}{\hbar} \frac{v}{\omega} \sin \omega t \cos \left(\delta_0 + \frac{q}{\hbar} V_0 t \right) \right].$$

Le premier terme est nul en moyenne, mais le second ne l'est pas si

$$\omega = \frac{q}{\hbar} V_0.$$

Il doit y avoir un courant, si le courant alternatif a exactement cette fréquence. Shapiro[16] affirme avoir observé un effet résonnant de ce type.

Si vous regardez les publications sur le sujet, vous verrez que l'expression pour le courant est souvent écrite sous la forme

$$J = J_0 \sin \left(\delta_0 + \frac{2q_e}{\hbar} \int A \cdot ds \right), \tag{21.48}$$

l'intégration étant à faire à travers la jonction. S'il y a cette intégrale, c'est qu'en présence d'un potentiel vecteur à travers la jonction, l'amplitude de flip-flop a sa phase modifiée comme nous l'avons vu plus haut. Si vous suivez l'évolution de cette phase, vous obtenez l'expression ci-dessus.

Pour terminer, je voudrais décrire une récente expérience très intéressante et très spectaculaire, qui porte sur l'interférence des courants provenant de deux jonctions. Nous sommes habitués, en mécanique quantique, à l'interférence entre des amplitudes provenant de deux fentes distinctes. Nous allons maintenant provoquer une interférence entre deux jonctions, au moyen de la différence de phase entre les arrivées de deux courants qui suivent deux trajets différents. Dans la Fig. 21-7, je montre deux jonctions différentes, « a » et « b », montées en parallèle. Les extrémités P et Q sont reliées à nos instruments électriques, capables de mesurer n'importe quel courant. Le courant à l'extérieur, J_{total}, sera la somme des courants à travers les deux jonctions. Soient J_a et J_b ces deux courants et δ_a et δ_b leurs phases. La différence de phase des fonctions d'onde entre P et Q doit être la même, que vous preniez un chemin ou l'autre. Le long du chemin qui passe par la jonction « a », la différence de

[16] S. Shapiro, *Phys. Rev. Letters* **11**, 80 (1963).

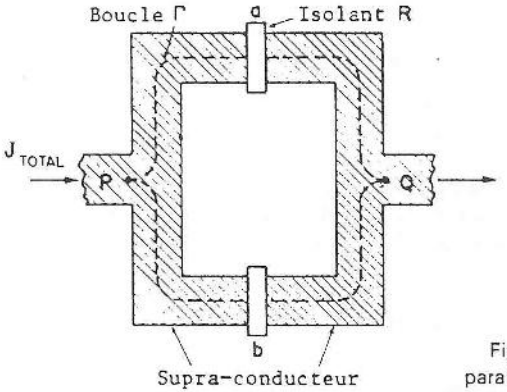


Fig. 21-7. Deux jonctions Josephson en parallèle.

phase entre P et Q est δ_a, plus l'intégrale de ligne du potentiel vecteur le long de ce chemin:

$$\Delta\text{Phase}_{P\to Q} = \delta_a + \frac{2q_e}{\hbar}\int_{\text{haut}} A \cdot ds. \tag{21.49}$$

Pourquoi? Parce que la phase θ est reliée à A par l'Eq. (21.26). Si vous intégrez cette équation le long d'un certain parcours, le terme de gauche donne le changement de phase, lequel est donc tout simplement proportionnel à l'intégrale de ligne de A, et c'est ce que nous avons écrit. De même, le changement de phase le long du chemin inférieur peut s'écrire

$$\Delta\text{Phase}_{P\to Q} = \delta_b + \frac{2q_e}{\hbar}\int_{\text{bas}} A \cdot ds. \tag{21.50}$$

Ces deux changements de phase doivent être égaux; en faisant la soustraction, j'en déduis que la différence des deltas doit être égale à l'intégrale de ligne de A autour du circuit:

$$\delta_b - \delta_a = \frac{2q_e}{\hbar}\oint_\Gamma A \cdot ds.$$

Il s'agit cette fois d'une intégrale le long d'un circuit fermé, la courbe Γ de la Fig. 21-7, qui traverse les deux jonctions. L'intégrale de A est égale au flux magnétique à travers la boucle. La différence entre les deux deltas va donc être égale à $2q_e/\hbar$, que multiplie le flux magnétique Φ qui passe entre les deux branches du circuit:

$$\delta_b - \delta_a = \frac{2q_e}{\hbar}\Phi. \tag{21.51}$$

Je peux contrôler cette différence de phase en changeant le champ magnétique appliqué au circuit; je peux donc ajuster les différences de phase pour voir si oui ou non le courant total qui passe à travers les deux jonctions montre quelque interférence entre ses deux constituants. Le courant total sera la somme de J_a et J_b. Pour des raisons de commodité, j'écrirai

$$\delta_a = \delta_0 + \frac{q_e}{\hbar}\Phi, \qquad \delta_b = \delta_0 - \frac{q_e}{\hbar}\Phi.$$

Alors

$$J_{\text{total}} = J_0 \left\{ \sin\left(\delta_0 + \frac{q_e}{\hbar}\Phi\right) + \sin\left(\delta_0 - \frac{q_e}{\hbar}\Phi\right) \right\}$$

$$= J_0 \sin\delta_0 \cos\frac{q_e\Phi}{\hbar} \tag{21.52}$$

Nous ne savons rien sur δ_0 et la nature peut en disposer à sa guise, selon les circonstances. En particulier δ_0 dépendra du voltage extérieur que nous appliquons sur la jonction. Mais quoi que l'on fasse, sinus δ_0 ne pourra jamais être plus grand que 1. Le courant *maximum* à Φ donné est donc

$$J_{\max} = J_0 \left| \cos\frac{q_e\Phi}{\hbar} \right|$$

Ce courant maximum variera avec Φ et il aura lui-même des maximums chaque fois que

$$\Phi = n\frac{\pi\hbar}{q_e},$$

n étant un entier quelconque. Autrement dit, le courant passe par des maximums lorsque le flux total prend exactement les valeurs quantifiées que nous avions trouvées dans l'Eq. (21.30)!

Récemment, le courant Josephson à travers une double jonction a été mesuré en fonction du champ magnétique dans la région entre les deux jonctions[17]. Les résultats sont montrés dans la Fig. 21-8. Le courant présente un fond, dû à divers effets que

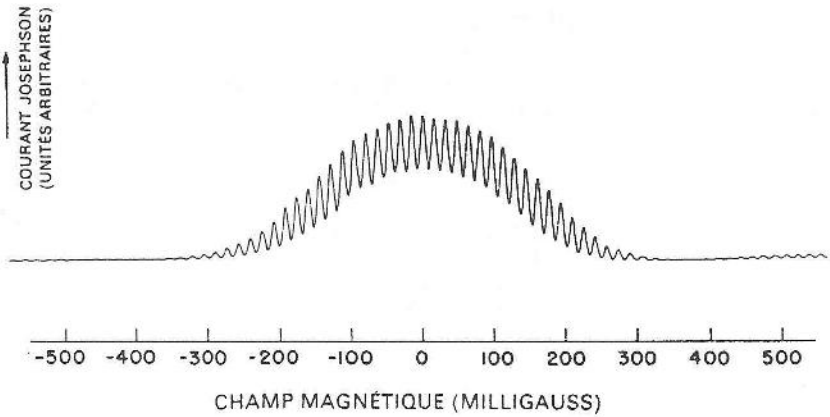


Fig. 21-8. Un enregistrement du courant à travers une paire de jonctions Josephson, en fonction du champ magnétique dans la région entre les deux jonctions (voir Fig. 21-7). (Cet enregistrement a été fourni par R. C. Jaklevic, J. Lambe, A. H. Silver et J. E. Mercereau du laboratoire scientifique de la Compagnie Ford Motor.)

[17] Jaklevic, Lambe, Silver et Mercereau, *Phys. Rev. Letters* **12**, 159 (1964).

nous avons négligés, mais les rapides oscillations du courant lorsque le champ magnétique varie sont dues au terme d'interférence $\cos q_e\Phi/\hbar$ de l'Eq. (21.52).

L'une des questions intrigantes, en mécanique quantique, est de savoir si le potentiel vecteur existe là où il n'y a pas de champ[18]. L'expérience que je viens de décrire a aussi été faite avec un tout petit solénoïde, placé entre les deux jonctions de sorte que le champ magnétique **B** n'est important qu'à l'intérieur du solénoïde et qu'il est négligeable sur les fils supra-conducteurs. Et pourtant, le résultat publié est que le courant oscille lorsqu'on fait varier le flux de champ magnétique à l'intérieur du solénoïde, bien que le champ n'atteigne jamais les fils – c'est une autre démonstration de la « réalité physique » du potentiel vecteur[19].

J'ignore quelle sera la prochaine étape. Mais regardez ce que l'on peut faire. Notez d'abord que l'interférence entre deux jonctions peut servir à la construction d'un magnétomètre très sensible. Si l'on construit une paire de jonctions de telle façon que la surface enclose soit, mettons 1 mm², les maximums de la courbe dans la Fig. 21-8 seront séparés de 2×10^{-6} gauss. Il est certainement possible de dire si l'on se trouve à 1/10 de la distance entre deux pics: on doit donc pouvoir utiliser un tel système pour mesurer des champs magnétiques aussi faibles que 2×10^{-7} gauss – ou pour mesurer des champs plus élevés avec cette précision. On doit pouvoir aller plus loin encore. Supposez par exemple que nous mettions ensemble 10 ou 20 jonctions, voisines les unes des autres et également espacées. De cette façon nous pouvons avoir des interférences entre 10 ou 20 fentes et, en faisant varier le champ magnétique, nous aurons des maximums et des minimums très aigus. Au lieu d'une interférence à deux fentes, nous pouvons ainsi avoir un interféromètre à 20 ou peut-être même 100 fentes pour mesurer les champs magnétiques. Peut-être pouvons-nous prédire que la mesure des champs magnétiques – par l'utilisation des effets d'interférences quantiques – finira par devenir presque aussi précise que la mesure des longueurs d'onde de la lumière.

Voilà donc quelques illustrations sur ce qui se fait de nos jours – le transistor, le laser et maintenant ces jonctions dont les ultimes applications pratiques ne sont pas encore connues. La mécanique quantique, découverte en 1926, a connu près de 40 années de développement et, assez brusquement, on s'est mis à l'exploiter et à en tirer de multiples utilisations pratiques. Nous sommes vraiment en train de prendre le contrôle de la nature, à un niveau très beau et très délicat.

Je regrette d'avoir à vous dire, Messieurs, que, pour participer à cette aventure, il est absolument impératif que vous appreniez la mécanique quantique dès que possible. Nous espérons que ce cours aura été un moyen de vous rendre accessibles le plus tôt possible, les mystères de cette partie de la physique.

[18] Jaklevic, Lambe, Silva et Mercerau, *Phys. Rev. Letters* **12**, 274 (1964).
[19] Voir volume II, chapitre 15, paragraphe 15-5.

Épilogue de Feynman

Eh bien, je vous ai parlé pendant deux ans et maintenant je m'apprête à m'en aller. Pour certaines raisons, j'aimerais m'excuser et pour d'autres pas. J'espère – et d'ailleurs, je sais – que deux ou trois douzaines parmi vous ont été capables de tout suivre avec beaucoup de passion et que cela leur a plu. Mais je sais aussi que « les pouvoirs de l'enseignement sont très limités sauf dans ces circonstances heureuses où ils sont pratiquement superflus ». Donc, pour les deux ou trois douzaines qui ont tout compris, puis-je dire que je n'ai rien fait d'autre que de vous montrer les choses. Pour les autres, si je vous ai rendu le sujet détestable, j'en suis navré. Je n'ai jamais enseigné la physique élémentaire auparavant et je m'en excuse. J'espère seulement que je ne vous ai pas causé d'ennuis trop sérieux et que vous n'allez pas abandonner cette affaire passionnante. J'espère que quelqu'un d'autre peut vous l'enseigner sans vous donner une indigestion et que vous trouverez un jour qu'après tout ce n'est pas aussi horrible que cela paraît.

Enfin, puis-je vous dire que le but essentiel de mon enseignement n'a pas été de vous préparer à un certain examen – ni même de vous préparer à servir l'industrie ou l'armée. Je voulais surtout faire prendre conscience de ce monde merveilleux et de la vision qu'un physicien peut en avoir, ce qui est à mon sens une partie essentielle de la vraie culture des temps modernes. (Il y a sûrement des professeurs d'autres disciplines qui ne seraient pas d'accord, mais je pense qu'ils ont complètement tort.)

Peut-être ne vous contenterez-vous pas d'apprécier cette culture; il est même possible que vous vouliez rejoindre la plus grande aventure que le genre humain ait jamais entreprise.

Appendice

Une grande partie du travail dans ce volume suppose une certaine connaissance du magnétisme atomique traité aux chapitres 34 et 35 du volume II. Pour la commodité des lecteurs qui peuvent ne pas avoir le volume II sous la main, ces deux chapitres ont été reproduits ici.

En voici la table des matières:

CHAPITRE 34 *Le magnétisme de la matière*

34–1 Diamagnétisme et paramagnétisme
34–2 Moments magnétiques et moment angulaire
34–3 La précession des aimants atomiques
34–4 Diamagnétisme
34–5 Théorème de Larmor
34–6 La physique classique n'explique ni le diamagnétisme ni le paramagnétisme
34–7 Le moment angulaire en mécanique quantique
34–8 L'énergie magnétique des atomes

CHAPITRE 35 *Paramagnétisme et résonance magnétique*

35–1 États magnétiques quantifiés
35–2 L'expérience de Stern-Gerlach
35–3 La méthode des faisceaux moléculaires de Rabi
35–4 Le paramagnétisme des milieux matériels
35–5 Refroidissement par désaimantation adiabatique
35–6 Résonance magnétique nucléaire

34

Le magnétisme de la matière

34-1 Diamagnétisme et paramagnétisme

34-2 Moments magnétiques et moment angulaire

34-3 La précession des aimants atomiques

34-4 Diamagnétisme

34-5 Théorème de Larmor

34-6 La physique classique n'explique ni le diamagnétisme ni le paramagnétisme

34-7 Le moment angulaire en mécanique quantique

34-8 L'énergie magnétique des atomes

Révision: Paragraphe 15-1, « Les forces sur un circuit parcouru par un courant; énergie d'un dipôle. »

34-1 Diamagnétisme et paramagnétisme

Nous allons parler dans ce chapitre des propriétés magnétiques des matériaux. Le matériau qui a les propriétés magnétiques les plus remarquables est évidemment le fer. De semblables propriétés appartiennent aussi à des éléments tels que le nickel, le cobalt, et, – à des températures suffisamment basses (au-dessous de 16° C) – au gadolinium, ainsi qu'à de nombreux alliages spéciaux. Cette sorte de magnétisme, appelée *ferromagnétisme*, est tellement remarquable et compliquée qu'on en discutera dans un chapitre spécial. Les substances ordinaires présentent toutes cependant certains effets magnétiques, bien que très faibles, de mille à un million de fois moins marqués que ceux des matériaux ferromagnétiques. Nous décrirons ici le magnétisme ordinaire, c'est-à-dire le magnétisme de substances autres que les ferromagnétiques.

Ce magnétisme faible est de deux sortes. Certains corps sont *attirés* vers les champs magnétiques; d'autres sont *repoussés*. Contrairement à l'effet électrique dans la matière qui fait que les diélectriques sont toujours attirés, il existe deux signes pour l'effet magnétique. On peut facilement mettre ces deux signes en évidence à l'aide d'un fort électro-aimant dont une des pièces polaires est pointue et l'autre plate, comme sur la Fig. 34-1. Le champ magnétique est beaucoup plus fort près de la pièce polaire pointue que près de la pièce plate. Si on suspend un petit morceau de matière à une longue corde et qu'on le place ainsi entre les pôles, une faible force, en général, va agir dessus. On peut se rendre compte de cette faible force par le léger déplacement du corps suspendu quand on ferme le circuit de l'électro-aimant. Les rares matériaux ferromagnétiques sont attirés très violemment vers

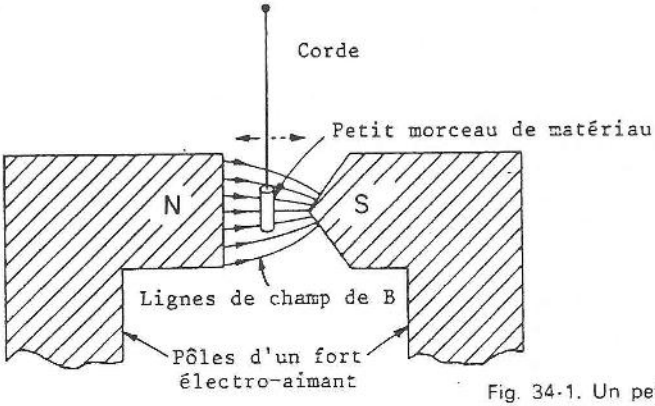


Fig. 34-1. Un petit cylindre de bismuth est faiblement repoussé par le pôle pointu; un morceau d'aluminium est attiré.

le pôle pointu; tous les autres matériaux ne subissent qu'une faible force. Certains sont faiblement attirés par le pôle pointu; et certains sont faiblement repoussés.

On peut mieux s'en rendre compte à l'aide d'un petit cylindre de bismuth qui est *repoussé* loin de la région à champ élevé. Les substances qui sont repoussées de cette façon sont dites *diamagnétiques*. Le bismuth est l'un des corps les plus fortement diamagnétiques, mais même avec lui, l'effet est encore très faible. Le diamagnétisme est toujours très faible. Si on suspend entre les pôles un petit morceau d'aluminium, il apparaît aussi une faible force, mais dirigée *vers* le pôle pointu. Les substances telles que l'aluminium sont dites *paramagnétiques*. (Dans une telle expérience, des forces de Foucault apparaissent quand on branche et débranche l'électro-aimant, et peuvent produire de très fortes impulsions. Il faut faire attention de prendre le déplacement résultant après que l'objet suspendu ait trouvé son équilibre.)

Décrivons maintenant brièvement le mécanisme de ces deux effets. D'abord, dans de nombreuses substances les atomes n'ont pas de moment magnétique permanent, ou plutôt, tous les aimants à l'intérieur d'un atome s'équilibrent de telle sorte que le moment *résultant* de l'atome est nul. Les spins électroniques et les mouvements orbitaux s'équilibrent exactement, de sorte que chaque atome en particulier n'a en moyenne aucun moment magnétique. Dans de telles conditions, quand on établit le champ magnétique, de faibles extra-courants prennent naissance à l'intérieur de l'atome, par induction. Suivant la loi de Lenz, ces courants sont dans une direction telle qu'ils s'opposent à l'augmentation du champ. Les moments magnétiques induits des atomes sont dirigés à *l'opposé* du champ magnétique. Tel est le mécanisme du diamagnétisme.

Maintenant, il existe des substances pour lesquelles les atomes ont bien un moment magnétique permanent – dans lesquelles les spins électroniques et les orbites ont un courant résultant qui n'est pas nul. Ainsi, en plus de l'effet diamagnétique (qui est toujours présent), il est également possible d'aligner les moments magnétiques des atomes individuels. Dans ce cas, les moments tendent à s'aligner le long du champ magnétique (comme les dipôles permanents d'un diélectrique sont orientés par le champ électrique), et le magnétisme induit tend à augmenter le champ magnétique. Ce sont les substances paramagnétiques. Le paramagnétisme est généralement très faible parce que les forces orientantes sont

relativement petites comparées aux forces dues aux mouvements thermiques qui tendent à déranger l'ordre. Il s'ensuit aussi que le paramagnétisme est habituellement sensible à la température. (Le paramagnétisme dû aux spins des électrons responsables de la conduction dans un métal constitue une exception. Nous ne discuterons pas ce phénomène ici.) Pour le paramagnétisme ordinaire, plus la température est basse, plus l'effet est marqué. L'orientation est plus grande aux faibles températures où l'effet désorientant des collisions est moindre. Le diamagnétisme est, d'autre part, plus ou moins indépendant de la température. Dans toute substance contenant des moments magnétiques, il existe un effet diamagnétique aussi bien qu'un effet paramagnétique; mais l'effet paramagnétique domine généralement.

Dans le chapitre 11 nous avons décrit un matériau *ferro-électrique* dans lequel tous les dipôles électriques étaient alignés par leurs propres champs électriques mutuels. Il est également possible d'imaginer l'analogue magnétique de la ferro-électricité, dans lequel tous les moments atomiques seraient alignés et se bloqueraient mutuellement. Si on calcule comment cela pourrait se produire, on trouve que parce que les forces magnétiques sont tellement plus faibles que les forces électriques, l'agitation thermique devrait rompre cet alignement, même à des températures aussi faibles que quelques dixièmes de degrés Kelvin. Il serait ainsi impossible, à la température ambiante, d'obtenir un alignement permanent des aimants.

D'autre part, c'est exactement ce qui se passe dans le fer – les aimants s'orientent. Il existe une force effective entre les moments magnétiques des différents atomes de fer qui est beaucoup, beaucoup plus grande que l'interaction *magnétique directe*. C'est un effet indirect qu'on ne peut expliquer que par la mécanique quantique. Il est environ dix mille fois plus fort que l'interaction magnétique directe et c'est lui qui oriente les moments dans les ferromagnétiques. Nous discuterons de cette interaction spéciale dans un prochain chapitre.

Maintenant que nous avons essayé de vous donner une explication qualitative du diamagnétisme et du paramagnétisme, il faut corriger ce que nous avons dit en disant qu'*il n'est pas possible* de comprendre les effets magnétiques de la matière d'une façon honnête du point de vue de la physique classique. De tels effets magnétiques constituent un *phénomène complètement quantique*. On peut pourtant trouver des arguments spéciaux en physique classique et avoir une idée de ce qui se passe. On peut s'y prendre de cette façon. Vous pouvez trouver des arguments classiques et en tirer des idées sur le comportement du matériau, mais ces arguments ne sont en aucun sens « autorisés » parce qu'il est absolument essentiel que la mécanique quantique intervienne dans chacun de ces phénomènes magnétiques. Il existe d'autre part des situations, telles qu'un plasma ou une région de l'espace où se trouvent de nombreux électrons libres, où les électrons obéissent bien aux lois de la mécanique classique. Et dans ces circonstances, certains des théorèmes du magnétisme classique ont une valeur. De plus, les arguments classiques ont une certaine valeur pour des raisons historiques. Les quelques premières fois où l'on a été capable de deviner le sens et le comportement de matériaux magnétiques, on a utilisé des raisonnements classiques. Finalement, comme nous l'avons déjà illustré, la mécanique classique peut donner quelques indications utiles sur ce qui pourrait se produire – alors même que la façon réellement honnête d'étudier le sujet serait d'apprendre d'abord la mécanique quantique et de comprendre alors le magnétisme au moyen de la mécanique quantique.

D'un autre côté, nous ne tenons pas à attendre d'avoir appris la mécanique quantique de fond en comble pour comprendre une chose simple comme le diamagnétisme. Nous aurons à utiliser la mécanique classique comme une façon de voir à moitié ce qui se passe, en comprenant cependant que les raisonnements ne sont pas réellement corrects. Nous allons donc établir une série de théorèmes sur le magnétisme classique qui vont vous embrouiller parce qu'ils vont démontrer des choses différentes. Sauf le dernier théorème, chacun d'eux sera faux. Et qui plus est, ils seront tous faux en tant que description du monde physique, parce que la mécanique quantique n'est pas utilisée.

34-2 Moments magnétiques et moment angulaire

Le premier théorème que nous voulons démontrer à partir de la mécanique classique est le suivant. Si un électron se déplace sur une orbite circulaire (en tournant par exemple autour d'un noyau sous l'action d'une force centrale), il existe un rapport déterminé entre le moment magnétique et le moment angulaire. Soit **J** le moment angulaire et $\boldsymbol{\mu}$ le moment magnétique de l'électron sur l'orbite. La valeur du moment angulaire est le produit de la masse de l'électron par la vitesse et par le rayon. (Voir Fig. 34-2.) Il est dirigé perpendiculairement au plan de l'orbite.

$$J = mvr. \tag{34.1}$$

(Ceci est évidemment une formule non relativiste, mais c'est une bonne approximation pour les atomes, parce que pour les électrons atomiques v/c est en général de l'ordre de $e^2/\hbar c = 1/137$, soit environ 1 pour cent.)

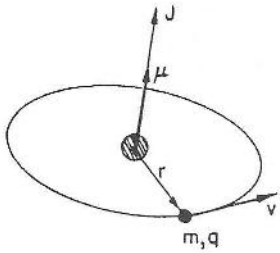


Fig. 34-2. Pour toute orbite circulaire le moment magnétique μ vaut $q/2m$ fois le moment angulaire J.

Le moment magnétique de cette même orbite est le produit du courant par la surface. (Voir paragraphe 14-5.) Le courant est la charge qui, par unité de temps, passe en tout point de l'orbite, c'est-à-dire la charge q multipliée par la fréquence de rotation. La fréquence est la vitesse divisée par la circonférence de l'orbite, ainsi

$$I = q\,\frac{v}{2\pi r}.$$

La surface vaut πr^2, le moment magnétique est donc

$$\mu = \frac{qvr}{2}. \tag{34.2}$$

Il est également dirigé perpendiculairement au plan de l'orbite. Ainsi **J** et μ ont la même direction:

$$\mu = \frac{q}{2m} J \text{ (orbite).} \tag{34.3}$$

Leur rapport ne dépend ni de la vitesse ni du rayon. Pour toute particule se déplaçant sur une orbite circulaire le moment magnétique est égal à $q/2m$ fois le moment angulaire. Pour un électron, la charge est négative – on peut l'appeler $-q_e$; ainsi pour un électron

$$\mu = -\frac{q_e}{2m} J \text{ (orbite électronique).} \tag{34.4}$$

C'est ce qu'on devrait attendre d'après la théorie classique et, ce qui est assez miraculeux, c'est également vrai en mécanique quantique. Ces choses-là arrivent. Si pourtant vous continuez en physique classique, vous trouverez d'autres endroits où elle donne des réponses fausses, et c'est un excellent sport d'essayer de se rappeler ce qui est correct et ce qui est faux. Nous ferions aussi bien de vous indiquer immédiatement ce qui est vrai *en général* en mécanique quantique. D'abord, l'Eq. (34.4) est valable pour un *mouvement orbital*, mais ce n'est pas le seul magnétisme qui existe. L'électron aussi a une rotation de spin autour de son axe propre (quelque chose comme la terre tournant autour de son axe), et à cause de ce spin, il a à la fois un moment angulaire et un moment magnétique. Mais pour des raisons qui sont purement quantiques – il n'y a pas d'explication classique – le rapport μ sur **J** pour le spin de l'électron est deux fois plus grand que pour le mouvement orbital de l'électron possédant ce spin:

$$\mu = -\frac{q_e}{m} J \text{ (spin de l'électron).} \tag{34.5}$$

Dans tout atome, il y a, en général, plusieurs électrons et une certaine combinaison de rotations orbitales et de spin qui résultent en un moment angulaire total et un moment magnétique total. Bien qu'il n'y ait aucune raison classique pour qu'il en soit ainsi, il est *toujours vrai* en mécanique quantique que, (pour un atome isolé) la direction du moment magnétique est exactement opposée à la direction du moment angulaire. Le rapport des deux n'est pas forcément $-q_e/m$ ou $-q_e/2m$, mais quelque chose d'intermédiaire, parce que les contributions des orbites et des spins se mélangent. On peut écrire

$$\mu = -g\left(\frac{q_e}{2m}\right) J, \tag{34.6}$$

où g est un facteur caractéristique de l'état de l'atome. Il vaut 1 pour un moment orbital pur, ou 2 pour un moment de spin pur, ou un certain nombre intermédiaire pour un système compliqué tel qu'un atome. Cette formule ne nous apprend évidemment pas grand-chose. Elle indique que le moment magnétique est *parallèle* au moment angulaire, mais peut prendre n'importe quelle valeur. La forme de l'Eq. (34.6) est pratique, cependant, car g – dit « facteur de Landé » – est une constante sans dimension dont la valeur est de l'ordre de un. C'est une des tâches de la mécanique quantique de prédire le facteur g de chaque état atomique.

Vous vous intéressez peut-être aussi à ce qui se passe dans les noyaux. Dans les noyaux, il y a des protons et des neutrons qui peuvent tourner sur une sorte d'orbite et en même

temps, comme un électron, avoir un spin intrinsèque. Le moment magnétique est encore parallèle au moment angulaire. Seulement maintenant, l'ordre de grandeur du rapport des deux est ce que l'on obtient pour un *proton* tournant sur un cercle avec dans l'Eq. (34.3) m égal à la masse du *proton*. On a donc l'habitude d'écrire pour les noyaux

$$\mu = g\left(\frac{q_e}{2m_p}\right)J, \tag{34.7}$$

où m_p est la masse du proton et g – qu'on appelle facteur *g nucléaire* – est un nombre voisin de un, à déterminer pour chaque noyau.

Une autre différence importante pour un noyau est que le moment magnétique de *spin* du proton n'a pas un facteur g de 2, comme l'électron. Pour un proton, $g = 2\,(2{,}79)$. Le neutron a aussi, ce qui est assez surprenant, un moment magnétique de spin, et son moment magnétique relatif à son moment angulaire vaut $2\,(-1{,}93)$. En d'autres termes, le neutron n'est pas exactement « neutre » du point de vue magnétique. Il est semblable à un petit aimant, et il a la même sorte de moment magnétique que celle d'une charge *négative* en rotation.

34-3 La précession des aimants atomiques

L'une des conséquences du fait qu'il possède un moment magnétique proportionnel à son moment angulaire est qu'un aimant atomique placé dans un champ magnétique va avoir un mouvement de *précession*. Raisonnons d'abord classiquement. Supposons que le moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ soit suspendu librement dans un champ magnétique uniforme. Il subit un couple $\boldsymbol{\tau}$, égal à $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$, qui tend à l'aligner avec le champ. Mais l'aimant atomique est un gyroscope – et il a un moment angulaire $\mathbf{J}$. Le couple dû au champ magnétique ne va donc pas orienter l'aimant. Au lieu de cela, l'aimant va prendre un mouvement de *précession*, tel que celui que nous avons vu en analysant un gyroscope au chapitre 20 du volume I. Le moment angulaire – et avec lui le moment magnétique – ont un mouvement de précession autour d'un axe parallèle au champ magnétique. On peut trouver la vitesse de précession par la même méthode que dans le chapitre 20 du volume I.

Supposons que pendant un petit intervalle de temps Δt le moment angulaire change de $\mathbf{J}$ en $\mathbf{J}'$, comme indiqué sur la Fig. 34-3, en faisant toujours le même angle θ par rapport à la direction du champ magnétique $\mathbf{B}$. Soit ω_p la vitesse angulaire de la précession, de sorte que pendant le temps Δt, l'angle *de précession* est $\omega_p\,\Delta t$. D'après la géométrie de la figure, on voit que la variation du moment angulaire pendant le temps Δt est

$$\Delta J = (J \sin\theta)(\omega_p\,\Delta t).$$

La vitesse du moment angulaire est donc

$$\frac{dJ}{dt} = \omega_p J \sin\theta, \tag{34.8}$$

qui doit être égale au couple

$$\tau = \mu B \sin\theta. \tag{34.9}$$

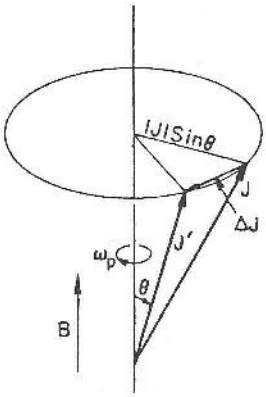


Fig. 34-3. Un objet de moment angulaire J et de moment magnétique parallèle μ placé dans un champ magnétique **B** prend un mouvement de précession de vitesse angulaire ω_p.

La vitesse angulaire de précession est donc

$$\omega_p = \frac{\mu}{J} B. \tag{34.10}$$

En tirant μ/J de l'Eq. (34.6) on voit que pour un système atomique

$$\omega_p = g \frac{q_e B}{2m}; \tag{34.11}$$

la fréquence de précession est proportionnelle à B. Il est bon de se rappeler que pour un atome (ou un électron)

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} = (1.4 \text{ megacycles/gauss}) gB, \tag{34.12}$$

et que pour un noyau

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} = (0.76 \text{ kilocycles/gauss}) gB. \tag{34.13}$$

(Les formules pour les atomes et celles pour les noyaux ne diffèrent qu'à cause de conventions différentes pour g dans les deux cas.)

Alors, d'après la théorie *classique*, les orbites électroniques – et les spins – dans un atome, devraient avoir un mouvement de précession dans un champ magnétique. Est-ce également vrai en mécanique quantique? C'est essentiellement vrai, mais la signification de la « précession » est différente. En mécanique quantique, on ne peut pas parler de la *direction* du moment angulaire dans le même sens qu'en mécanique classique; il y a néanmoins une très étroite analogie – si étroite qu'on continue à l'appeler « précession ». Nous en discuterons plus tard en parlant du point de vue quantique.

34-4 Diamagnétisme

Nous allons parler ensuite du *diamagnétisme* du point de vue classique. On peut l'étudier de différentes manières, mais une façon élégante de le faire est la suivante. Supposons qu'on établisse lentement un champ magnétique au voisinage d'un atome. Au fur et à mesure

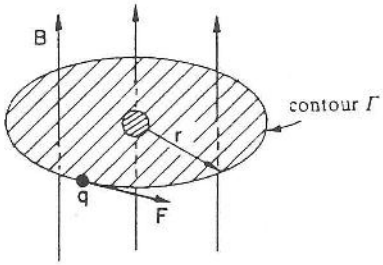


Fig. 34-4. Les forces électriques induites sur les électrons dans un atome.

que le champ magnétique varie, un champ *électrique* s'établit par induction magnétique. D'après la loi de Faraday, la circulation de **E** le long d'un contour fermé quelconque est égale à la dérivée par rapport au temps du flux magnétique à travers le contour. Prenons par exemple pour contour Γ un cercle de rayon r centré au centre de l'atome, comme le montre la Fig. 34-4. Le champ électrique tangentiel moyen le long de ce contour est donné par

$$E 2\pi r = -\frac{d}{dt}(B\pi r^2),$$

et il circule un champ électrique qui vaut

$$E = -\frac{r}{2}\frac{dB}{dt}.$$

Le champ électrique induit agissant sur un électron dans l'atome produit un couple égal à $-q_e E r$, qui doit être égal à la dérivée du moment angulaire par rapport au temps, dJ/dt:

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{q_e r^2}{2}\frac{dB}{dt}. \tag{34.14}$$

En intégrant par rapport au temps à partir du champ nul, on trouve que la variation du moment angulaire dû à l'établissement du champ est

$$\Delta J = \frac{q_e r^2}{2} B. \tag{34.15}$$

C'est le moment angulaire supplémentaire dû à la rotation donnée aux électrons quand on établit le champ.

Ce moment angulaire ajouté produit un moment magnétique supplémentaire qui, comme il s'agit d'un mouvement *orbital*, vaut $-q_e/2m$ fois le moment angulaire. Le moment diamagnétique induit vaut

$$\Delta\mu = -\frac{q_e}{2m}\Delta J = -\frac{q_e^2 r^2}{4m} B. \tag{34.16}$$

Le signe moins (vous pouvez voir qu'il est juste en utilisant la loi de Lenz) signifie que le moment ajouté est opposé au champ magnétique.

Nous allons écrire l'Eq. (34.16) d'une façon un peu différente. Le r^2 qui apparaît est le carré du rayon compté à partir d'un axe traversant l'atome parallèlement à B, de sorte que si B a la direc-

tion des z, il vaut $x^2 + y^2$. S'il s'agit d'atomes à symétrie sphérique (ou si on fait la moyenne sur des atomes dont les axes naturels ont toutes les directions), la moyenne de $x^2 + y^2$ est les 2/3 de la moyenne du carré de la distance radiale vraie comptée à partir du *point* centre de l'atome. Il est donc habituellement plus commode d'écrire l'Eq. (34.16) sous la forme

$$\Delta\mu = -\frac{q_e^2}{6m}\langle r^2\rangle_{\text{moy}}\, B. \tag{34.17}$$

En tout cas, nous avons trouvé un moment atomique induit proportionnel au champ magnétique B et opposé à lui. C'est le diamagnétisme de la matière. C'est cet effet qui est responsable de la petite force agissant sur un morceau de bismuth dans un champ magnétique non uniforme. (Vous pourriez calculer cette force en cherchant l'énergie des moments induits dans le champ et en voyant comment l'énergie change lorsque l'échantillon est approché ou éloigné de la région de champ intense.)

Il nous reste un problème: quelle est la valeur moyenne du carré du rayon, $\langle r^2\rangle_{\text{moy}}$? La mécanique classique ne peut y apporter de réponse. Il faut revenir en arrière et recommencer avec la mécanique quantique. On ne peut pas vraiment dire, dans un atome, où se trouve un électron, on ne peut que connaître la probabilité pour qu'il se trouve en un endroit donné. Si l'on considère que $\langle r^2\rangle_{\text{moy}}$ représente la moyenne du carré de la distance au centre pour la distribution de probabilité, le moment diamagnétique donné par la mécanique quantique est le même que celui donné par la formule (34.17). Cette équation exprime, évidemment, le moment pour un seul électron. Le moment total est donné par la somme sur tous les électrons de l'atome. Ce qui est étonnant, c'est que le raisonnement classique et la mécanique quantique donnent la même réponse, bien que, nous le verrons, le raisonnement classique qui donne l'Eq. (34.17) ne soit pas vraiment valable en mécanique quantique.

Le même effet diamagnétique se produit même quand un atome possède déjà un moment permanent. Le système prend alors un mouvement de précession dans le champ magnétique. Comme tout l'atome prend ce mouvement, il acquiert une faible vitesse angulaire supplémentaire, et cette lente rotation produit un faible courant qui représente une correction au moment magnétique. C'est précisément l'effet diamagnétique présenté d'une autre façon. Mais nous n'avons pas vraiment besoin de nous occuper de cela quand nous parlons du paramagnétisme. Si l'on calcule d'abord l'effet diamagnétique, comme nous l'avons fait ici, nous n'avons pas à nous en faire pour le fait que la précession crée un faible courant supplémentaire. C'est déjà contenu dans le terme diamagnétique.

34-5 Théorème de Larmor

A ce stade de nos résultats, nous pouvons déjà tirer une conclusion. Avant tout, dans la théorie classique, le moment μ était toujours proportionnel à **J** avec une constante de proportionnalité donnée pour un atome particulier. Il n'y avait pas de spin des électrons et la constante de proportionnalité était toujours $-q_e/2m$; c'est-à-dire que dans l'Eq. (34.6) il fallait poser $g = 1$. Le rapport μ sur **J** était indépendant du mouvement interne des électrons. Donc, d'après la théorie classique, tous les systèmes devraient avoir un mouvement de précession de même vitesse angulaire. (Ceci n'est pas vrai en mécanique quantique.) Ce résultat est en relation avec un théorème de mécanique classique que nous allons maintenant démontrer. Supposons qu'on ait un groupe d'électrons

tous maintenus entre eux par une attraction vers un point central – comme les électrons sont attirés par un noyau. Les électrons vont également interagir entre eux et auront en général des mouvements compliqués. Supposons qu'on ait résolu le problème de leurs mouvements en *l'absence* du champ magnétique et qu'on veuille trouver les mouvements *en présence* d'un champ magnétique faible. Le théorème dit que le mouvement en champ magnétique faible est toujours l'une des solutions sans champ, avec une rotation supplémentaire, autour de l'axe du champ, de vitesse angulaire $\omega_L = q_e B/2m$. (C'est la même que ω_p, si $g = 1$.) Il existe évidemment beaucoup de mouvements possibles. L'essentiel est que pour tout mouvement sans champ magnétique, il existe un mouvement correspondant en présence du champ, qui est le mouvement primitif, plus une rotation uniforme. C'est le théorème de Larmor et ω_L est la *fréquence de Larmor*.

Nous allons vous montrer comment on peut démontrer ce théorème, mais nous vous laisserons le faire en détail. Soit, d'abord, un électron dans un champ à force centrale. Il est soumis à une force $\mathbf{F}(r)$, dirigée vers le centre. Si on établit maintenant un champ magnétique uniforme, il subit une force supplémentaire, $q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$; la force totale est ainsi

$$F(r) + qv \times B. \tag{34.18}$$

Considérons maintenant le même système par rapport à un système de coordonnées en rotation avec une vitesse angulaire ω autour d'un axe passant par le centre de force et parallèle à $\mathbf{B}$. Ce n'est plus un système d'inertie, il faut donc ajouter les pseudo-forces convenables – la force centrifuge et celle de Coriolis dont nous avons parlé au chapitre 19 du volume I. Nous avions trouvé que dans un repère en rotation de vitesse angulaire ω, il existe une *force tangentielle* apparente proportionnelle à v_r, composante radiale de la vitesse:

$$F_t = -2m\omega v_r. \tag{34.19}$$

Et il existe une force radiale apparente donnée par

$$F_r = m\omega^2 r + 2m\omega v_t, \tag{34.20}$$

où v_t est la composante tangentielle de la vitesse, mesurée *dans* le repère en rotation. (Les composantes radiales v_r pour un repère en rotation et pour un repère d'inertie sont les mêmes.)

Maintenant, pour des vitesses angulaires suffisamment faibles (c'est-à-dire si $\omega r \ll v_t$), on peut négliger le premier terme (centrifuge) dans l'Eq. (34.20) par rapport au second (Coriolis). Alors les Eq. (34.19) et (34.20) peuvent s'écrire ensemble sous la forme

$$F = -2m\omega \times v. \tag{34.21}$$

Si on *combine* maintenant une rotation et un champ magnétique, il faut ajouter la force de l'Eq. (34.21) à celle de l'Eq. (34.18). La force totale est

$$F(r) + qv \times B + 2mv \times \omega \tag{34.22}$$

[nous avons inversé le produit vectoriel et le signe de l'Eq. (34.21) pour obtenir le dernier terme]. Regardant notre résultat, nous voyons que si

$$2m\omega = -qB$$

les deux termes du second membre se compensent et dans le repère mobile la seule force est $\mathbf{F}(r)$. Le mouvement de l'électron est exactement le même que sans champ magnétique – et évidemment sans rotation. Nous avons démontré le théorème de Larmor pour un seul électron. Comme la démonstration suppose ω petit, cela signifie que le théorème n'est valable que pour des champs magnétiques faibles. La seule façon dont on pourrait vous demander de l'étendre, c'est de prendre le cas de plusieurs électrons en interaction mutuelle, mais tous dans le même champ de force centrale, et de démontrer le même théorème. Ainsi, quelle que soit la complexité de l'atome, s'il a un champ central, le théorème est vrai. Mais c'est la limite de la mécanique classique, parce qu'en fait, il n'est pas vrai que les mouvements de précession soient comme cela. La fréquence de précession ω_p de l'Eq. (34.11) n'est égale à ω_L que s'il se trouve que g est égal à 1.

34-6 La physique classique n'explique ni le diamagnétisme ni le paramagnétisme

Nous allons démontrer maintenant que d'après la mécanique classique il ne peut pas y avoir ni diamagnétisme ni paramagnétisme. Cela paraît idiot – d'abord nous avons montré qu'il existe un paramagnétisme, un diamagnétisme, des orbites en précession, et ainsi de suite, et maintenant nous allons montrer que tout cela est faux. Parfaitement! – Nous allons démontrer que *si* vous suivez assez loin la mécanique *classique*, il n'existe pas de semblables effets magnétiques – *ils compensent tous*. Si, à un certain endroit, vous commencez un raisonnement classique et que vous n'allez pas assez loin, vous pouvez obtenir tous les résultats que vous voulez. Mais la seule démonstration rigoureuse montre qu'il n'y a aucun effet magnétique.

C'est une conséquence de la mécanique classique que si vous avez n'importe quelle espèce de système – un gaz avec des électrons, des protons et n'importe quoi – maintenu dans une boîte de telle sorte que l'ensemble ne puisse tourner, il n'y aura pas d'effet magnétique. Il est possible d'avoir un effet magnétique si on a un système isolé, tel qu'une étoile qui se maintient condensée par ses propres moyens, et qui peut se mettre à tourner si on établit le champ magnétique. Mais si on a un morceau de matière maintenu en place de telle sorte qu'il ne puisse tourner, il n'y a pas d'effets magnétiques. Ce qu'on entend par empêcher la rotation, se résume de la façon suivante: à une température donnée, nous supposons qu'il n'existe *qu'un seul état* d'équilibre thermique. Le théorème dit alors que si l'on établit le champ magnétique et qu'on attend que le système prenne son équilibre thermique, il n'y aura ni paramagnétisme ni diamagnétisme – il n'y aura pas de moment magnétique induit. Démonstration: d'après la mécanique statistique, la probabilité pour qu'un système ait un état donné de mouvement est proportionnelle à $e^{-U/kt}$, où U est l'énergie de ce mouvement. Mais quelle est l'énergie de ce mouvement? Pour une particule mobile dans un champ magnétique constant, l'énergie est l'énergie potentielle ordinaire plus $mv^2/2$, sans rien de plus pour le champ magnétique. [Vous savez que les forces dues aux champs électromagnétiques sont $q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$, et que la puissance développée $\mathbf{F} \cdot \mathbf{v}$ vaut $q\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}$, ce qui n'est pas affecté par le champ magnétique.] Ainsi l'énergie d'un système, qu'il soit ou non dans un champ magnétique, est toujours donnée par l'énergie cinétique plus l'énergie potentielle. Comme la probabilité d'un mouvement quelconque ne dépend que de l'énergie – c'est-à-dire de la vitesse et de la position – elle est la même qu'il y ait ou non un champ magnétique. Donc pour l'équilibre *thermique*, le champ magnétique n'a pas d'effet. Si on a un système dans une boîte, et un autre système dans une seconde boîte, cette fois avec un champ magnétique, la probabilité d'une valeur quelconque de la vitesse en un point quelconque de la première boîte est la même que dans la deuxième.

S'il n'y a en moyenne aucun courant qui circule dans la première boîte (ce qui sera le cas s'il y a équilibre), il n'y a pas de moment magnétique moyen. Comme tous les mouvements sont les mêmes dans la seconde boîte, il n'y a pas non plus de moment magnétique moyen. Donc, si la température est maintenue constante et l'équilibre thermique rétabli quand on met le champ, il ne peut y avoir de moment magnétique induit par le champ – d'après la mécanique classique. On ne peut comprendre les phénomènes magnétiques de façon satisfaisante qu'avec la mécanique quantique.

Nous ne pouvons malheureusement pas supposer que vous avez une connaissance parfaite de la mécanique quantique, ce n'est donc guère l'endroit pour discuter ce sujet. D'autre part il n'est pas toujours nécessaire d'apprendre quelque chose en apprenant d'abord ses règles exactes puis ensuite la façon dont elles sont appliquées dans différents cas. Presque tous les sujets que nous avons abordés dans ce cours ont été traités de façon différente. Dans le cas de l'électricité, nous avons écrit les équations de Maxwell dès la « page un » puis nous en avons déduit toutes les conséquences. C'est une façon de faire. Mais nous n'allons *pas* maintenant essayer de commencer une nouvelle « page un », en écrivant les équations de la mécanique quantique et en en déduisant tout le reste. Nous n'aurons qu'à vous indiquer quelques conséquences de la mécanique quantique, avant que vous appreniez d'où elles viennent. Alors, allons-y.

34-7 Le moment angulaire en mécanique quantique

Nous vous avons déjà donné une relation entre le moment magnétique et le moment angulaire. C'est bien. Mais que signifient le moment magnétique et le moment angulaire en mécanique quantique? En mécanique quantique il apparaît qu'il vaut mieux définir des choses telles que les moments magnétiques en fonction d'autres concepts comme l'énergie, de façon à être sûr qu'on sait ce qu'elles signifient. Il est facile de définir un moment magnétique en fonction de l'énergie, parce que l'énergie d'un moment placé dans un champ magnétique est, dans la théorie classique, $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$. La définition suivante a par conséquent été adoptée en mécanique quantique: si on calcule l'énergie d'un système dans un champ magnétique et si on trouve qu'elle est proportionnelle au champ (pour un champ faible), le coefficient est appelé composante du moment magnétique dans la direction du champ. (Nous n'avons pas besoin, pour notre étude actuelle de faire tant d'élégance; nous pouvons encore considérer le moment magnétique de la façon ordinaire, en quelque sorte classique.)

Nous allons discuter maintenant l'idée de moment angulaire en mécanique quantique – ou plutôt, les caractéristiques de ce qu'on appelle le moment angulaire en mécanique quantique. Vous voyez, quand vous abordez un nouveau type de lois, vous ne pouvez pas vous contenter de supposer que chaque mot va avoir exactement le même sens. Vous pourriez penser, disons, « je sais ce que c'est qu'un moment angulaire. C'est ce qui change sous l'action d'un couple. » Mais qu'est-ce qu'un couple? Il faut, en mécanique quantique, de nouvelles définitions pour les anciennes quantités. Il serait par conséquent, plus correct de leur donner un nouveau nom tel que « moment quantangulaire », ou quelque chose comme ça, parce que c'est le moment angulaire tel qu'il est défini en mécanique quantique. Mais si on peut trouver en mécanique quantique, une quantité qui soit identique à notre ancienne conception du moment angulaire, quand le système devient assez grand, il n'est pas nécessaire d'inventer un mot supplémentaire. Nous pouvons aussi bien l'appeler moment angulaire. Avec cette signi-

fication, cette chose curieuse que nous allons décrire *est* le moment angulaire. C'est ce que, dans un système étendu, nous reconnaissons comme étant le moment angulaire de la mécanique classique.

Prenons d'abord un système dans lequel le moment angulaire est conservé, comme un atome tout seul dans l'espace vide. Une telle chose (comme la terre tournant autour de son axe) pourrait, au sens ordinaire, tourner autour de n'importe quel axe qu'on ait choisi. Et pour une rotation donnée, il pourrait y avoir plusieurs « états » différents, tous ayant la même énergie, chaque « état » correspondant à une direction particulière de l'axe du moment angulaire. Ainsi, dans la théorie classique, il y a, pour un moment angulaire donné, un nombre infini d'états possibles, tous ayant la même énergie.

On s'aperçoit pourtant, en mécanique quantique, qu'il se passe plusieurs choses bizarres. D'abord, le nombre des états dans lesquels un tel système *peut exister* est limité – il n'y en a qu'un nombre fini. Si le système est petit, le nombre fini est très petit, et si le système est grand, le nombre fini devient très, très grand. Deuxièmement, on *ne peut pas* décrire un « état » en donnant la *direction* de son moment angulaire, mais seulement en donnant la *composante* du moment angulaire le long d'une certaine direction – disons celle des z. Suivant la théorie classique, un objet de moment angulaire total donné J pourrait avoir pour sa composante z n'importe quelle valeur comprise entre $+J$ et $-J$. Mais en mécanique quantique, la composante suivant z du moment angulaire ne peut prendre que certaines valeurs discrètes. Tout système donné – un atome particulier, ou un noyau, ou n'importe quoi – ayant une énergie donnée, a un nombre caractéristique j et sa composante suivant z du moment angulaire ne peut être que l'une des valeurs de l'ensemble suivant:

$$\begin{gathered} j\hbar \\ (j-1)\hbar \\ (j-2)\hbar \\ \vdots \\ -(j-2)\hbar \\ -(j-1)\hbar \\ -j\hbar \end{gathered} \tag{34.23}$$

La plus grande composante suivant z est j fois $\hbar$; la suivante lui est inférieure de une fois $\hbar$, et ainsi de suite jusqu'à $-j\hbar$. Le nombre j est le « spin du système ». (Certains l'appellent le « nombre quantique de moment angulaire total »; mais nous l'appellerons le « spin ».)

Vous vous dites peut-être que ce que nous sommes en train d'affirmer peut n'être vrai que pour un axe z « spécial ». Il n'en est pas ainsi. Pour un système dont le spin est j, la composante du moment angulaire le long d'un axe *quelconque* ne peut prendre que l'une des valeurs de (34.23). Bien que cela soit tout à fait mystérieux, nous vous demandons de l'admettre pour l'instant. Nous y reviendrons plus tard et nous en discuterons. Vous serez peut-être heureux d'apprendre que la composante suivant z varie d'une certaine valeur jusqu'à l'opposé de cette valeur, de sorte qu'au moins, on n'a pas à décider quelle est la direction positive de l'axe des z. (Il est certain que si nous avions dit qu'elle variait de $+j$ jusqu'à moins une valeur différente, cela aurait été infiniment mystérieux, parce que nous n'aurions pas pu définir l'axe des z dirigé dans l'autre sens.)

Maintenant, si la composante suivant z du moment angulaire doit décroître par valeurs entières de $+j$ jusqu'à $-j$, j doit être un entier. Non! Pas tout à fait; deux fois j doit être un entier. Ce n'est que la *différence* entre $+j$ et $-j$ qui doit être un entier. Donc en général, le spin j doit être soit entier soit demi-entier, suivant que $2j$ est pair ou impair. Prenez, par exemple, un noyau tel que le lithium, qui a un spin trois demis, $j = 3/2$. Son moment angulaire autour de l'axe des z, en unités $\hbar$, a l'une des valeurs suivantes:

$$\begin{array}{c} +3/2 \\ +1/2 \\ -1/2 \\ -3/2. \end{array}$$

Il y a quatre états possibles, de même énergie, si le noyau se trouve placé dans un espace vide sans champ extérieur. Si on a un système de spin deux, la composante suivant z du moment angulaire n'a en unités $\hbar$, que les valeurs,

$$\begin{array}{c} 2 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ -2. \end{array}$$

Comptez combien il y a d'états pour un j donné, il y a $(2j + 1)$ possibilités. Autrement dit, si vous me donnez l'énergie et le spin j, vous voyez qu'il y a exactement $(2j + 1)$ états ayant cette énergie, chacun correspondant à l'une des valeurs possibles de la composante suivant z du moment angulaire.

Nous aimerions ajouter quelque chose. Si vous prenez au hasard un atome de j connu et si vous mesurez la composante suivant z de son moment angulaire, vous ne pouvez obtenir qu'une des valeurs possibles, et chacune de ces valeurs est *également* vraisemblable. Tous les états sont en fait des états singulets, et chacun d'eux est aussi valable que les autres. Chacun a le même « poids » dans l'univers. (Nous avons supposé que rien n'a été fait pour distinguer un échantillon particulier.) Ce fait a, incidemment, un analogue classique simple. Si vous vous posez la même question en théorie classique: quelle est la probabilité d'une certaine composante suivant z du moment angulaire si vous prenez au hasard un échantillon de systèmes, tous ayant le même moment angulaire total? La réponse est que toutes les valeurs comprises entre le maximum et le minimum sont également vraisemblables. (Vous pouvez l'établir facilement.) Le résultat classique correspond à la probabilité égale de chacune des $(2j + 1)$ possibilités en mécanique quantique.

D'après ce que nous avons appris jusqu'ici nous pouvons tirer encore une conclusion intéressante et assez étonnante. Dans certains calculs classiques, la quantité qui apparaît dans le résultat final est le *carré* de la valeur du moment angulaire $\mathbf{J}$ – autrement dit, $\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}$. On s'aperçoit qu'il est souvent possible de *deviner* toutes les formules correctes de la mécanique quantique en utilisant le calcul classique et en appliquant la simple règle suivante: remplacer $J^2 = \mathbf{J} \cdot \mathbf{J}$ par $j(j + 1)\hbar^2$. Cette règle est utilisée couramment, et donne habituellement le résultat correct, mais *pas* toujours. On peut faire le raisonnement suivant pour montrer pourquoi on peut s'attendre à ce que cette règle marche.

Le produit scalaire $\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}$ peut s'écrire

$$J \cdot J = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2.$$

Comme c'est un scalaire, il devrait être le même dans n'importe quelle orientation du spin. Supposons qu'on choisisse au hasard des exemplaires d'un système atomique donné et qu'on mesure J_x^2, ou J_y^2 ou J_z^2, la *valeur moyenne* devrait être la même pour chacun. (Il n'y a de distinction spéciale pour aucune des directions.) Par conséquent, la moyenne de $\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}$ est exactement trois fois la moyenne de n'importe lequel des carrés, disons J_z^2;

$$\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{J} \rangle_{\text{moy}} = 3\langle J_z^2 \rangle.$$

Mais comme $\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}$ est le même pour toutes les orientations, sa moyenne est évidemment égale à sa valeur constante; on a

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{J} = 3\langle J_z^2 \rangle_{\text{moy}}. \tag{34.24}$$

Si on déclare maintenant qu'on va employer la même équation pour la mécanique quantique, on trouve facilement $\langle J_z^2 \rangle_{\text{moy}}$. On n'a qu'à prendre la somme des $(2j + 1)$ valeurs possibles de J_z^2, et diviser par le nombre total;

$$\langle J_z^2 \rangle_{\text{moy}} = \frac{j^2 + (j-1)^2 + \cdots + (-j+1)^2 + (-j)^2}{2j+1}\,\hbar^2. \tag{34.25}$$

Pour un système de spin 3/2, cela devient:

$$\langle J_z^2 \rangle_{\text{moy}} = \frac{(3/2)^2 + (1/2)^2 + (-1/2)^2 + (-3/2)^2}{4}\,\hbar^2 = \tfrac{5}{4}\hbar^2.$$

On en conclut que

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{J} = 3\langle J_z^2 \rangle_{\text{moy}} = 3\tfrac{5}{4}\hbar^2 = \tfrac{3}{2}(\tfrac{3}{2} + 1)\hbar^2.$$

Nous vous laissons le soin de montrer que l'Eq. (34.25) et l'Eq. (34.24) conduisent au résultat général

$$J \cdot J = j(j+1)\hbar^2. \tag{34.26}$$

Bien qu'on penserait, classiquement, que la plus grande valeur de la composante en z est exactement le module de $\mathbf{J}$ – soit $\sqrt{\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}}$ – le maximum de J_z en mécanique quantique est toujours un peu inférieur, parce que $j\hbar$ est toujours inférieur à $\sqrt{j(j+1)}\hbar$. Le moment angulaire n'a jamais « tout à fait la direction de z ».

34-8 L'énergie magnétique des atomes

Revenons maintenant au moment magnétique. Nous avons dit qu'en mécanique quantique, le moment magnétique d'un système atomique donné peut s'exprimer en fonction du moment angulaire par l'Eq. (34.6);

$$\mu = -g\left(\frac{q_e}{2m}\right) J, \tag{34.27}$$

où $-q_e$ et m sont la charge et la masse de l'électron.

Un aimant atomique placé dans un champ magnétique externe aura une énergie magnétique supplémentaire en fonction de la composante de son moment magnétique dans la direction du champ. Nous savons que

$$U_{\text{mag}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}. \tag{34.28}$$

Choisissant l'axe des z suivant **B**,

$$U_{\text{mag}} = -\mu_z B. \tag{34.29}$$

Utilisant l'Eq. (34.27), on a

$$U_{\text{mag}} = g\left(\frac{q_e}{2m}\right) J_z B.$$

D'après la mécanique quantique, J_z ne peut prendre que certaines valeurs: $j\hbar$, $(j-1)\hbar$, $\ldots$, $-j\hbar$. L'énergie magnétique d'un système atomique n'est donc pas arbitraire; elle ne peut prendre que certaines valeurs. Sa valeur maximum, par exemple, est

$$g\left(\frac{q_e}{2m}\right) \hbar j B.$$

La quantité $q_e\hbar/2m$ est appelée généralement «magnéton de Bohr» et on l'écrit μ_B:

$$\mu_B = \frac{q_e\hbar}{2m}.$$

Les valeurs possibles de l'énergie magnétique sont

$$U_{\text{mag}} = g\mu_B B \frac{J_z}{\hbar},$$

où $J_z/\hbar$ prend les valeurs possibles j, $(j-1)$, $(j-2)$, $\ldots$, $(-j+1)$, $-j$.

En d'autres termes, l'énergie d'un système atomique quand on le place dans un champ magnétique, change d'une quantité proportionnelle au champ et proportionnelle à

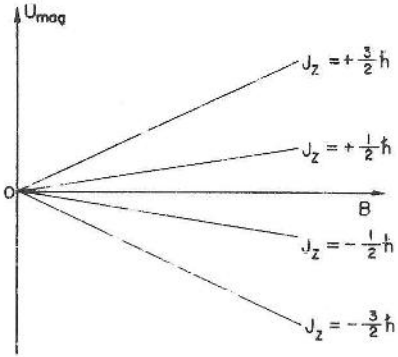


Fig. 34-5. Les énergies magnétiques possibles pour un système atomique de spin 3/2 dans un champ magnétique **B**.

J_z. On dit que l'énergie d'un système atomique se « sépare en $2j+1$ niveaux » sous l'action d'un champ magnétique. Par exemple, un atome dont l'énergie en dehors d'un champ magnétique est U_0 et dont le spin j vaut 3/2, aura, dans un champ, quatre énergies possibles. On peut montrer ces énergies par un diagramme de niveaux d'énergie tel que celui représenté par la Fig. 34-5. Tout atome ne peut prendre qu'une des quatre énergies possibles dans un champ B quelconque donné. C'est ce que dit la mécanique quantique du comportement d'un système atomique dans un champ magnétique.

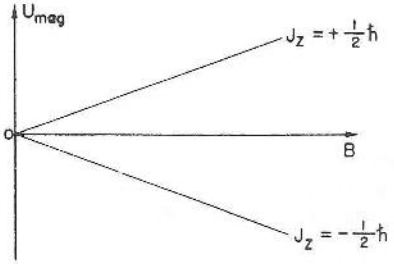


Fig. 34-6. Les deux états d'énergie possibles d'un électron dans un champ magnétique **B**.

Le système « atomique » le plus simple est un électron unique. Le spin d'un électron est 1/2, il y a donc deux états possibles: $J_z = \hbar/2$ et $J_z = -\hbar/2$. Pour un électron au repos (pas de moment orbital), le moment magnétique de spin a un g qui vaut 2, de sorte que l'énergie magnétique peut être $\pm \mu_B B$. Les énergies possibles dans un champ magnétique sont indiquées sur la Fig. 34-6. On dit, plus brièvement, que l'électron a son spin « en haut » (parallèle au champ) ou « en bas » (antiparallèle au champ).

Pour des systèmes de spins plus élevés, il y a plus d'états. On peut penser que le spin est « en haut » ou « en bas » ou qu'il fait un angle intermédiaire, suivant la valeur de J_z.

Nous utiliserons ces résultats de mécanique quantique pour discuter les propriétés magnétiques des corps dans le prochain chapitre.

35

Paramagnétisme et résonance magnétique

35-1 États magnétiques quantifiés

35-2 L'expérience de Stern-Gerlach

35-3 La méthode des faisceaux moléculaires de Rabi

35-4 Le paramagnétisme des milieux matériels

35-5 Refroidissement par désaimantation adiabatique

35-6 Résonance magnétique nucléaire

Révision: Chapitre 11, *Dans les diélectriques*

35-1 États magnétiques quantifiés

Dans le chapitre précédent nous avons montré comment, en mécanique quantique, le moment cinétique n'a pas une direction quelconque, mais sa composante sur un axe donné ne peut prendre que certaines valeurs discrètes, également espacées. Voilà quelque chose de choquant et de singulier. Vous pensez peut-être que nous ne devrions pas aborder de telles questions avant que vos esprits ne soient plus avancés et prêts à accepter de pareilles idées. En réalité vos esprits ne deviendront jamais plus avancées – dans le sens où ils seraient capables d'accepter facilement une pareille chose. Il n'existe aucun moyen descriptif de rendre ceci intelligible qui ne soit subtil et avancé dans sa propre forme, au point que cela devient encore plus compliqué que la chose même qu'on tente d'expliquer. Le comportement de la matière à petite échelle – comme nous l'avons souvent remarqué – est différent de tout ce à quoi nous sommes habitués, et est réellement très curieux. Comme nous avons procédé en physique classique, il est bon d'essayer de prendre connaissance progressivement du comportement des choses à petite échelle, tout d'abord comme une sorte d'expérience, sans aucune compréhension profonde. La compréhension de ces sujets s'acquiert très lentement, si jamais elle s'acquiert. Évidemment, on devient davantage capable de savoir ce qui va se passer dans une situation quantique – si c'est cela la compréhension – mais on n'éprouve jamais le sentiment confortable que ces règles quantiques sont « naturelles ». Elles le *sont* évidemment, mais elles ne sont pas naturelles à notre propre expérience à un niveau ordinaire. Nous devons vous expliquer que l'attitude que nous allons adopter, face à cette règle du moment cinétique, est très différente de celle que nous avions face à bien d'autres choses dont nous avons parlé. Nous n'allons pas essayer de « l'expliquer » mais nous devons au moins vous *dire*

ce qui se passe; ce serait malhonnête de décrire les propriétés magnétiques de la matière sans mentionner le fait que la description classique du magnétisme – du moment cinétique et des moments magnétiques – est incorrecte.

L'un des caractères les plus choquants et troublants de la mécanique quantique, réside en ceci: si vous considérez le moment cinétique par rapport à un axe donné quelconque, vous trouvez qu'il est toujours égal au produit par $\hbar$ d'un nombre entier ou demi-entier. Il en est ainsi quel que soit l'axe choisi. Les subtilités contenues dans ce fait curieux – qu'on puisse choisir tout autre axe et trouver que la composante relative à cet axe est aussi liée au même ensemble de valeurs – nous les laisserons pour un chapitre ultérieur au moment où vous éprouverez les délices de voir comment on peut finalement résoudre ce paradoxe apparent.

Nous admettrons simplement le fait que pour tout système atomique, il existe un nombre j, appelé *spin* du système – qui doit être un entier ou un demi-entier – et que, la composante du moment cinétique sur un axe donné quelconque aura toujours l'une des valeurs suivantes, comprises entre $+j\hbar$ et $-j\hbar$:

$$J_z = \text{un de} \left\{ \begin{array}{c} j \\ j-1 \\ j-2 \\ \vdots \\ -j+2 \\ -j+1 \\ -j \end{array} \right\} \cdot \hbar. \tag{35.1}$$

Nous avons aussi mentionné que tout système atomique simple possède un moment magnétique qui a même direction que le moment cinétique. Ceci est vrai, non seulement pour les atomes et les noyaux, mais aussi pour les particules fondamentales. Chaque particule fondamentale a sa propre valeur caractéristique de j et son moment magnétique. (Pour certaines particules, tous deux sont nuls.) Ce que nous entendons ici par «moment magnétique», c'est que l'énergie du système dans un champ magnétique, disons orienté suivant les z, peut s'écrire $-\mu_z B$ pour des champs magnétiques faibles. Nous devons avoir la condition que le champ ne soit pas trop intense, sans quoi il pourrait modifier les mouvements internes du système et l'énergie ne serait pas une mesure du moment magnétique qui existait avant l'introduction du champ. Mais si le champ est assez faible le champ fait varier l'énergie de la quantité

$$\Delta U = -\mu_z B, \tag{35.2}$$

étant entendu que dans cette équation nous devons remplacer μ_z par

$$\mu_z = g\left(\frac{q}{2m}\right) J_z, \tag{35.3}$$

où J_z prend l'une des valeurs de l'Eq. (35.1).

Considérons un système de spin $j = 3/2$. En l'absence de champ magnétique, le système admet quatre états différents possibles, correspondant aux différentes valeurs de J_z, chacun d'eux ayant exactement la même énergie. Mais à l'instant où nous introduisons le champ magnétique, il apparaît une énergie d'interaction supplémentaire qui sépare ces états en quatre niveaux d'énergie légèrement différents. Les énergies de ces niveaux sont données par une

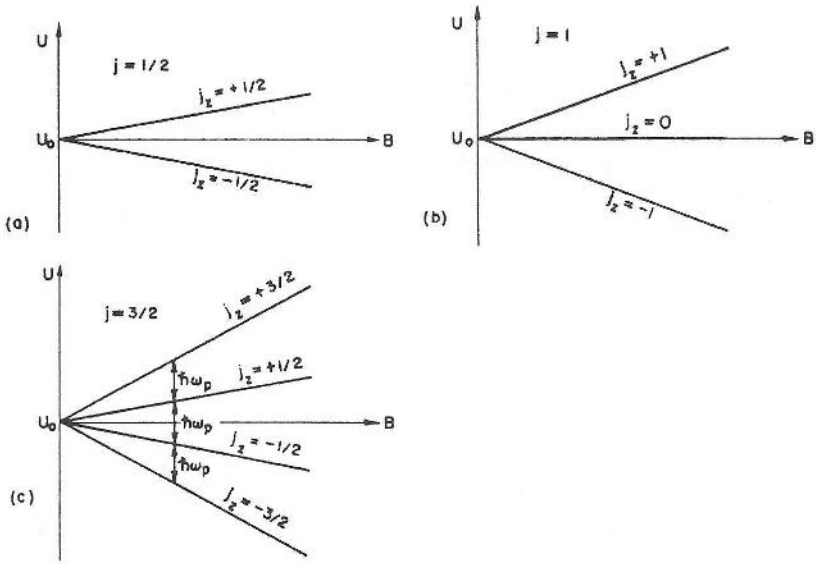


Fig. 35-1. Un système atomique avec un spin j admet $(2j+1)$ valeurs possibles pour son énergie, dans un champ magnétique **B**. L'écart des énergies est proportionnel à **B** pour de faibles champs.

certaine valeur proportionnelle à B multipliée par le produit par $\hbar$ de 3/2, 1/2, $-1/2$ et $-3/2$, valeurs de J_z. La séparation des niveaux d'énergie pour des systèmes atomiques dont les spins sont 1/2, 1, et 3/2 est représentée sur les diagrammes de la Fig. 35-1. (Rappelez-vous que, quel que soit l'arrangement des électrons, le moment magnétique est toujours dans la direction opposée à celle du moment cinétique.)

Vous remarquerez sur les diagrammes que le «centre de gravité» des niveaux d'énergie est le même en présence ou en l'absence de champ magnétique. Remarquez aussi que l'écart d'un niveau au suivant est toujours le même pour une particule donnée dans un champ magnétique donné. Nous écrivons l'écart d'énergie, pour un champ magnétique donné B sous la forme $\hbar\omega_p$ – qui nous définit ω_p. Partant des Eq. (35.2) et (35.3), nous obtenons

$$\hbar\omega_p = g\,\frac{q}{2m}\,\hbar B$$

ou

$$\omega_p = g\,\frac{q}{2m}\,B. \tag{35.4}$$

La grandeur $g(q/2m)$ est le rapport du moment magnétique au moment cinétique – c'est une grandeur caractéristique de la particule. L'Eq. (35.4) est la même formule que celle obtenue au chapitre 34 pour la vitesse angulaire de précession dans un champ magnétique pour un gyroscope dont le moment cinétique est **J** et dont le moment magnétique est μ.

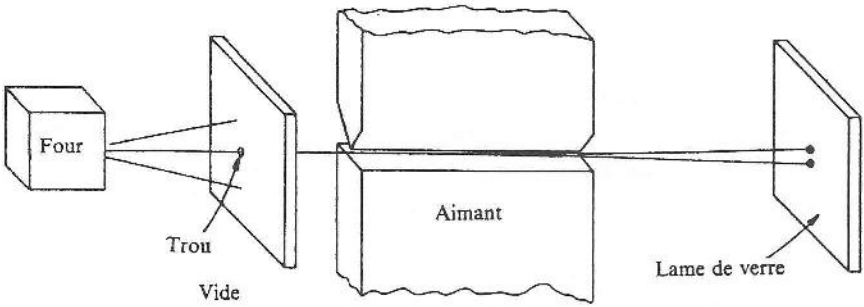


Fig. 35-2. L'expérience de Stern et Gerlach.

35-2 L'expérience de Stern-Gerlach

Le fait que le moment cinétique soit quantifié est tellement surprenant, que nous en parlerons un peu du point de vue historique. Ce fut un choc au moment de sa découverte (quoiqu'on s'y attendît théoriquement). On l'observa pour la première fois grâce à l'expérience faite en 1922 par Stern et Gerlach. Si vous voulez, vous pouvez considérer l'expérience de Stern et Gerlach comme une justification directe d'une croyance en la quantification du moment cinétique. Stern et Gerlach conçurent une expérience pour mesurer le moment magnétique d'atomes d'argent individuels. Ils produisaient un faisceau d'atomes d'argent en évaporant de l'argent dans un four chaud, et en en laissant sortir quelques-uns à travers une série de petits trous. Ce faisceau était dirigé entre les pièces polaires d'un aimant spécial, comme sur la Fig. 35-2. Leur idée était la suivante. Si l'atome d'argent possède un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$, dans un champ magnétique $\mathbf{B}$, il possède l'énergie $-\mu_z B$ où z est la direction du champ magnétique. En théorie classique μ_z serait égal au produit du moment magnétique par le cosinus de l'angle du moment et du champ magnétique, donc, l'énergie supplémentaire dans le champ serait

$$\Delta U = -\mu B \cos\theta. \tag{35.5}$$

Évidemment, en sortant du four les atomes ont des moments magnétiques orientés dans toutes les directions possibles, il y aurait donc toutes les valeurs possibles de θ. Or, si le champ magnétique varie très vite avec z – s'il y a un gradient de champ important – l'énergie magnétique variera aussi avec la position et il y aura une force agissant sur les moments magnétiques dont le sens dépendra du signe de cosinus θ. Les atomes seront tirés vers le haut ou vers le bas par une force proportionnelle à la dérivée de l'énergie magnétique; d'après le principe des travaux virtuels,

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = \mu \cos\theta \frac{\partial B}{\partial z}. \tag{35.6}$$

Stern et Gerlach firent leur aimant en donnant à l'une des pièces polaires un bord très effilé afin de produire une variation rapide du champ magnétique. Le faisceau

d'atomes d'argent était dirigé exactement le long de ce bord effilé, afin que les atomes subissent une force verticale dans le champ inhomogène. Un atome d'argent dont le moment magnétique serait horizontal ne subirait aucune force et traverserait directement l'aimant. Un atome dont le moment magnétique serait exactement vertical serait soumis à une force qui le pousserait vers le bord effilé de l'aimant. Un atome dont le moment magnétique serait dirigé vers le bas, subirait une poussée vers le bas. Ainsi, en sortant de l'aimant, les atomes seraient répartis en fonction de la composante verticale de leur moment magnétique. En théorie classique tous les angles sont possibles de sorte que si on recueille les atomes en les faisant déposer sur une lame de verre, on doit s'attendre à un dépôt d'argent le long d'une ligne verticale. La hauteur de cette ligne serait proportionnelle au module du moment magnétique. L'échec misérable des idées classiques fut complètement révélé quand Stern et Gerlach virent ce qui se passait réellement. Ils trouvèrent sur la lame de verre deux taches distinctes. Les atomes d'argent s'étaient répartis dans deux faisceaux.

Qu'un faisceau d'atomes dont les spins seraient apparemment orientés au hasard se trouve être séparé en deux faisceaux, cela tient du miracle! Comment le moment magnétique *sait-il* qu'il ne lui est permis d'avoir que certaines valeurs de la composante parallèle au champ magnétique? Eh bien, ce fut là le début de la découverte de la quantification du moment cinétique, et au lieu d'essayer de vous donner une explication théorique, nous disons tout simplement, que nous vous avons collé le résultat de cette expérience, tout comme les physiciens de cette époque durent accepter le résultat, une fois l'expérience réalisée. C'est un *fait expérimental* que l'énergie d'un atome dans un champ magnétique prend une série de valeurs discrètes. Pour chacune de ces valeurs, l'énergie est proportionnelle à l'intensité du champ. Donc, dans une région où le champ varie, le principe des travaux virtuels nous indique que la force magnétique possible agissant sur les atomes admettra un ensemble de valeurs discrètes; la force est différente pour chaque état de sorte que le faisceau d'atomes est divisé en un petit nombre de faisceaux séparés. D'une mesure de la déviation des rayons, on peut déduire la valeur du moment magnétique.

35-3 La méthode des faisceaux moléculaires de Rabi

Nous allons maintenant décrire un appareil amélioré pour la mesure des moments magnétiques, qui fut développé par I. I. Rabi et ses collaborateurs. Dans l'expérience de Stern et Gerlach, la déviation des atomes est très petite et la mesure du moment magnétique n'est pas très précise. La technique de Rabi permet une précision fantastique de la mesure des moments magnétiques. La méthode est basée sur le fait que l'énergie d'origine des atomes dans un champ magnétique est divisée en un nombre fini de niveaux d'énergie. Que l'énergie d'un atome dans un champ magnétique ne puisse avoir que certaines valeurs discrètes n'est pas en réalité plus surprenant que le fait que les atomes *en général*, ne peuvent avoir que certains niveaux d'énergie discrets – ce que nous avons souvent mentionné dans le volume I. Pourquoi ceci ne serait-il *pas* aussi le cas des atomes dans un champ magnétique? C'est bien le cas. Mais c'est la tentative de relier ceci à l'idée d'un *moment magnétique orienté* qui a fait surgir certaines des implications curieuses de la mécanique quantique.

Quand un atome a deux niveaux d'énergie qui diffèrent de la quantité ΔU, il peut effectuer une transition du niveau supérieur au niveau inférieur en émettant un quantum d'énergie

lumineuse de fréquence ω, où

$$\hbar\omega = \Delta U. \tag{35.7}$$

Ceci peut aussi se produire avec des atomes placés dans un champ magnétique. Seulement dans ce cas les différences d'énergie sont si petites que la fréquence ne correspond plus à la lumière mais aux micro-ondes et aux ondes radio. Les transitions du niveau d'énergie le plus bas à un niveau d'énergie plus élevé d'un atome peuvent aussi avoir lieu par absorption de lumière, ou dans le cas d'atomes dans un champ magnétique, par l'absorption d'énergie « micro-onde ». Ainsi, si nous avons un atome dans un champ magnétique, nous pouvons produire des transitions d'un état à un autre par application d'un champ électromagnétique supplémentaire de fréquence convenable. En d'autres termes, si un atome se trouve dans un champ magnétique intense, et que nous l'excitions par un faible champ électromagnétique variable, il y a une certaine probabilité pour le projeter sur un autre niveau si la fréquence est voisine de la valeur ω de l'Eq. (35.7). Pour un atome dans un champ magnétique, cette fréquence est justement ce que nous avons appelé un peu plus haut, ω_p, et elle s'exprime en fonction du champ magnétique par l'Eq. (35.4). Si l'atome est excité avec une mauvaise fréquence, il y a peu de chance de produire une transition. Ainsi on a une *résonance* aiguë à ω_p dans la probabilité de produire une transition. En mesurant la fréquence de cette résonance, dans un champ magnétique connu **B**, nous pouvons mesurer la grandeur $g(q/2m)$ – et par suite le facteur g – avec une grande précision.

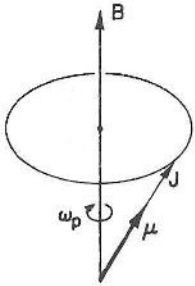


Fig. 35-3. La précession classique d'un atome de moment magnétique μ et de moment cinétique **J**.

Il est intéressant de remarquer qu'on arrive à la même conclusion à partir d'un point de vue classique. Selon l'image classique, quand on place un petit gyroscope de moment magnétique μ et de moment cinétique J dans un champ magnétique extérieur, le gyroscope prend un mouvement de précession autour d'un axe parallèle au champ magnétique. (Voir Fig. 35-3.) Imaginons qu'on pose la question: comment peut-on changer l'angle du gyroscope classique avec le champ – c'est-à-dire, avec l'axe des z? Le champ magnétique crée un couple autour d'un axe *horizontal*. Ce couple, penserez-vous, va *tenter* d'aligner l'aimant sur le champ mais il ne produit en réalité qu'une précession. Si nous voulons changer l'angle du gyroscope avec l'axe des z nous devons lui appliquer un couple *autour de l'axe des z*. Si nous appliquons un couple orienté comme la précession, l'angle du gyroscope change fournissant une composante plus faible de **J** sur l'axe des z. Sur la Fig. 35-3 l'angle de **J** et de l'axe des z augmenterait. Si nous essayons de diminuer la précession, **J** se rapproche de la verticale.

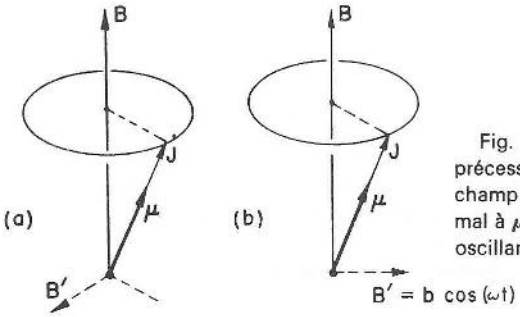


Fig. 35-4. On peut modifier l'angle de précession d'un aimant atomique par un champ magnétique horizontal, toujours normal à μ, comme dans (a), ou par un champ oscillant comme dans (b).

Comment allons-nous pouvoir appliquer ce type de couple à notre atome en précession dans un champ magnétique uniforme? Voici la réponse: grâce à un champ magnétique faible de côté. Vous pourriez d'abord penser que la direction de ce champ magnétique devrait tourner avec la précession du moment magnétique, de façon à être toujours normale au moment, comme le champ B' de la Fig. 35-4 (a). Un tel champ convient très bien, mais un champ horizontal *alternatif* est presque aussi bien. Si nous disposons d'un faible champ horizontal B', toujours parallèle à l'axe des x (plus ou moins) et oscillant avec la fréquence ω_p, alors à chaque demi-cycle le couple agissant sur le moment magnétique s'inverse, de sorte qu'il produit un effet cumulatif, presque aussi efficace qu'un champ magnétique tournant. Du point de vue classique, on s'attend donc à ce que la composante sur l'axe des z du moment magnétique varie, si nous avons un champ magnétique très faible oscillant à une fréquence qui est exactement ω_p. Du point de vue classique, évidemment, μ_z varierait de façon continue, mais en mécanique quantique, la composante z du moment magnétique ne peut s'ajuster de façon continue. Elle doit sauter brusquement d'une valeur à une autre. Nous avons fait la comparaison entre les conséquences de la mécanique classique et celles de la mécanique quantique pour vous donner une idée de ce qui pourrait se passer classiquement, et de la façon dont ceci est relié à ce qui se passe réellement en mécanique quantique. Vous remarquerez, en passant, que la fréquence de résonance attendue, est la même dans les deux cas.

Encore une remarque: d'après ce que nous avons dit de la mécanique quantique, on ne voit aucune raison apparente pour qu'il n'y ait pas aussi des transitions à la fréquence $2\omega_p$. Il se trouve qu'il n'y a aucun analogue de cela dans le cas classique, et aussi que cela ne se produit pas, non plus en théorie quantique – tout au moins pas dans la méthode particulière pour créer les transitions que nous avons décrite. Avec un champ magnétique horizontal oscillant, la probabilité pour qu'une fréquence $2\omega_p$ provoque un saut de deux niveaux à la fois est nulle. Ce n'est qu'à la fréquence ω_p, que les transitions sur un niveau supérieur, ou sur un niveau inférieur, sont susceptibles de se produire.

Nous sommes maintenant prêts pour décrire la méthode de Rabi pour la mesure des moments magnétiques. Nous ne considérerons ici l'opération que pour des atomes de spin 1/2. Un schéma de l'appareil est représenté sur la Fig. 35-5. Il y a un four qui produit un jet d'atomes neutres qui traverse trois aimants alignés. L'aimant 1 est exactement comme celui de la Fig. 35-2, et crée un champ avec un fort gradient – disons que $\partial B_z/\partial z$ est positif. Si les atomes ont un moment magnétique, ils sont déviés

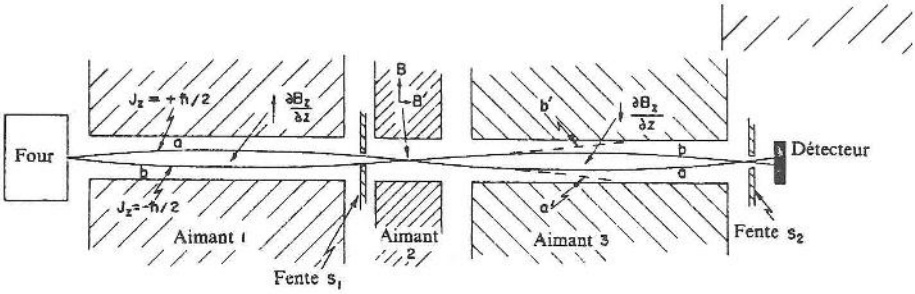


Fig. 35-5. Appareil du jet moléculaire de Rabi.

vers le bas si $J_z = +\hbar/2$, ou vers le haut si $J_z = -\hbar/2$ (puisque pour les électrons $\boldsymbol{\mu}$ est orienté dans le sens opposé à **J**). Si nous considérons seulement ceux des atomes qui peuvent traverser l'ouverture S_1 il y a deux trajectoires possibles, comme on l'a figuré. Les atomes dont $J_z = +\hbar/2$ doivent suivre la courbe *a* pour pouvoir traverser l'ouverture, et ceux dont $J_z = -\hbar/2$ doivent suivre la courbe *b*. Les atomes qui partent du four suivant d'autres trajets ne traverseront pas l'ouverture.

L'aimant 2 crée un champ uniforme. Il n'y a pas de forces agissant sur les atomes dans cette région, ils la traversent donc en ligne droite et pénètrent dans l'aimant 3. L'aimant 3 est exactement comme l'aimant 1, mais son champ est *inversé* de sorte que $\delta B_z/\delta z$ est de signe contraire. Les atomes avec $J_z = +\hbar/2$ (nous disons « avec un spin vers le haut ») et qui subissent une poussée vers le bas à la traversée de l'aimant 1, subissent une poussée *vers le haut* à la traversée de l'aimant 3; ils continuent sur le trajet *a* et traversent la fente S_2 pour être reçus sur le détecteur. Les atomes avec $J_z = -\hbar/2$ (« avec un spin en bas ») subissent aussi des forces opposées dans les aimants 1 et 3 et suivent le trajet *b*, qui lui aussi les amène à travers la fente S_2 jusqu'au détecteur.

Le détecteur peut être réalisé de différentes façons, selon les atomes mesurés. Par exemple, pour des atomes d'un métal alcalin comme le sodium le détecteur peut être un mince fil de tungstène chaud relié à un appareil sensible qui mesure le courant. Quand les atomes de sodium se déposent sur le fil, ils sont évaporés sous forme d'ions Na^+, perdant un électron. Il passe donc dans le fil un courant proportionnel au nombre d'atomes de sodium qui arrivent par seconde.

Dans l'entrefer de l'aimant 2, un ensemble de bobines crée un champ magnétique horizontal faible **B**′. Les bobines sont parcourues par un courant qui oscille à la fréquence variable ω. Donc entre les pôles de l'aimant 2 il y a un champ constant vertical intense $\mathbf{B}_0$ et un champ horizontal oscillant faible **B**′.

Imaginons alors que la fréquence ω du champ oscillant soit fixée à ω_p – la fréquence de précession des atomes dans le champ **B**. Le champ alternatif va faire subir à certains des atomes, des transitions d'un J_z à l'autre. Un atome dont le spin était initialement vers le haut ($J_z = +\hbar/2$) peut être renversé vers le « bas » ($J_z = -\hbar/2$). Cet atome a maintenant son moment magnétique de sens opposé, il subira donc une force « vers le bas » dans l'aimant 3, et se déplacera le long du trajet *a*′, figuré sur la Fig. 35-5. Il ne passera plus à travers la fente S_2, vers le détecteur. De même, certains des atomes dont les spins étaient initialement « vers le bas »

auront leurs spins inversés vers le haut ($J_z = +\hbar/2$) à la traversée de l'aimant 2. Ils décriront le trajet b' et n'atteindront pas le détecteur.

Si le champ oscillant $\mathbf{B}'$ a une fréquence sensiblement différente de ω_p, il ne produira aucune inversion de spin et les atomes suivront leurs trajets non perturbés jusqu'au détecteur. Vous voyez ainsi que la fréquence ω_p de précession des atomes dans le champ $\mathbf{B}_0$ s'obtient en faisant varier la fréquence ω du champ $\mathbf{B}'$ jusqu'à ce qu'on observe une décroissance du courant des atomes arrivant sur le détecteur. Cette décroissance de courant se produit quand ω est en résonance avec ω_p. Le graphe du courant dans le détecteur en fonction de ω est semblable au graphe tracé Fig. 35-6. Connaissant ω_p, nous pouvons atteindre la valeur de g de l'atome

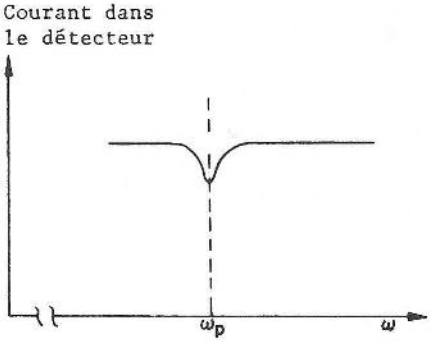


Fig. 35-6. Le courant des atomes dans le jet décroît quand $\omega = \omega_p$.

Ces expériences de résonance de jets atomiques, ou comme on dit en général, de jets « moléculaires » sont un moyen élégant et fin de mesurer les propriétés magnétiques des objets atomiques. On peut déterminer la fréquence ω_p avec une grande précision – en fait avec une précision supérieure à celle de la mesure des champs $\mathbf{B}_0$, que nous devons connaître pour trouver g.

35-4 Le paramagnétisme des milieux matériels

Nous allons décrire le phénomène de paramagnétisme des milieux matériels. Imaginons une substance dont les atomes ont un moment magnétique permanent, par exemple, un cristal comme le sulfate de cuivre. Dans le cristal il y a des ions cuivre dont les couches électroniques internes ont un moment cinétique résultant et un moment magnétique résultant. Donc l'ion cuivre est un objet qui possède un moment magnétique permanent. Disons en un mot quels sont les atomes qui ont, et qui n'ont pas de moment magnétique. Tout atome, comme le sodium, par exemple, qui possède un nombre *impair* d'électrons, aura un moment magnétique. Le sodium possède un électron dans sa couche non remplie. Cet électron confère à l'atome un spin et un moment magnétique. En général, pourtant, quand des composés se forment, les électrons supplémentaires de la couche externe se couplent à d'autres électrons dont les spins sont exactement de sens opposé, de sorte que les moments angulaires et les moments électriques des électrons de valence se compensent en général. C'est pourquoi, en général, les molécules n'ont pas de moment

magnétique. Bien sûr, pour un gaz d'atomes de sodium, une pareille compensation n'existe pas*. De même, si vous avez ce qu'on appelle en chimie un « radical libre » – un objet avec un nombre impair d'électrons de valence – les liaisons ne sont pas tout à fait saturées, et il y a un moment cinétique résultant.

Dans la plupart des milieux matériels, il y a un moment magnétique résultant seulement s'il y a des atomes dont une couche électronique *interne* n'est pas remplie. Il peut alors y avoir un moment cinétique résultant et un moment magnétique. Ces atomes se trouvent dans la série des « éléments de transition » du tableau périodique – par exemple, le chrome, le manganèse, le fer, le nickel, le cobalt, le paladium et le platine sont des éléments de ce type. De même tous les éléments des terres rares ont des couches internes non remplies et des moments magnétiques permanents. Il y a quelques autres corps étranges qui ont aussi des moments magnétiques, tels que l'oxygène liquide, mais nous en laisserons l'explication au département de chimie.

Imaginons alors, que nous disposions d'une boîte pleine d'atomes ou de molécules, dotés d'un moment permanent – disons, un gaz, ou bien un liquide, ou bien un cristal. Nous voudrions savoir ce qui se passe si nous appliquons un champ magnétique extérieur. En l'absence de champ magnétique, les atomes sont tournés dans tous les sens par suite de l'agitation thermique, et les moments se répartissent dans toutes les directions de l'espace. Mais quand il y a un champ magnétique, il tend à aligner les petits aimants; il y a alors plus de moments qui pointent vers le champ que de moments qui s'en écartent. Le milieu est « aimanté ».

Nous définissons l'*aimantation* **M** d'un milieu comme le moment magnétique résultant par unité de volume, c'est-à-dire le vecteur somme de tous les moments magnétiques atomiques dans un volume unité. S'il y a N atomes par unité de volume et si leur moment *moyen* est $\langle\boldsymbol{\mu}\rangle_{\text{moy}}$, **M** peut s'écrire comme le produit par N du moment atomique moyen :

$$M = N\langle\boldsymbol{\mu}\rangle_{\text{moy}}. \tag{35.8}$$

La définition de **M** correspond à la définition de la polarisation électrique **P** du chapitre 10.

La théorie classique du paramagnétisme est exactement comme la théorie de la constante diélectrique que nous avons exposée au chapitre 11. On admet que chacun des atomes a un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ qui a toujours même module mais qui peut être orienté dans n'importe quelle direction. Dans un champ **B**, l'énergie magnétique est $-\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B} = -\mu B\cos\theta$, où θ est l'angle entre le moment et le champ. D'après la mécanique statistique, la probabilité relative d'avoir un certain angle est $e^{-\text{énergie}/kT}$, donc les angles voisins de zéro sont plus probables que les angles voisins de π. En procédant exactement comme au paragraphe 11-3, nous trouvons que pour de faibles champs magnétiques **M** est orienté parallèlement à **B** et a pour module

$$M = \frac{N\mu^2 B}{3kT}. \tag{35.9}$$

[Voir Eq. (11.20).] Cette formule approchée est valable seulement pour $\mu B/kT$ très inférieur à un.

---

* La vapeur ordinaire de Na est surtout monoatomique, bien qu'il y ait aussi quelques molécules de Na_2.

Nous trouvons que l'aimantation induite – le moment magnétique par unité de volume – est proportionnelle au champ magnétique. Tel est le phénomène de paramagnétisme. Vous verrez que cet effet est plus intense aux basses températures et plus faible aux hautes températures. Quand nous faisons agir un champ sur un corps, il crée, pour des faibles champs, un moment magnétique proportionnel au champ. Le rapport de M à B (pour de faibles champs) s'appelle la *susceptibilité* magnétique.

Nous allons maintenant examiner le paramagnétisme du point de vue de la mécanique quantique. Prenons d'abord le cas d'un atome de spin 1/2. En l'absence d'un champ magnétique les atomes ont une certaine énergie, mais dans un champ magnétique, il y a deux énergies possibles, une pour chaque valeur de J_z. Pour $J_z = +\hbar/2$, l'énergie, en présence du champ magnétique, varie de la quantité.

$$\Delta U_1 = +g\left(\frac{q_e\hbar}{2m}\right)\cdot\frac{1}{2}\cdot B. \tag{35.10}$$

(L'écart d'énergie ΔU est positif pour un atome car la charge de l'électron est négative.) Pour $J_z = -\hbar/2$, l'énergie varie de la quantité

$$\Delta U_2 = -g\left(\frac{q_e\hbar}{2m}\right)\cdot\frac{1}{2}\cdot B. \tag{35.11}$$

Pour simplifier l'écriture, posons

$$\mu_0 = g\left(\frac{q_e\hbar}{2m}\right)\cdot\frac{1}{2}; \tag{35.12}$$

alors

$$\Delta U = \pm\mu_0 B. \tag{35.13}$$

Le sens de μ_0 est clair: $-\mu_0$ est la composante z du moment magnétique dans le cas d'un spin vers le haut, et $+\mu_0$ est la composante z du moment magnétique dans le cas d'un spin vers le bas.

Or, la mécanique statistique nous apprend que la probabilité qu'un atome se trouve dans un état ou dans un autre est proportionnelle à

$$e^{-(\text{énergie de l'état})/kT}.$$

En l'absence de champ magnétique, les deux états ont la même énergie; donc, quand il y a équilibre dans un champ magnétique, les probabilités sont proportionnelles à

$$e^{-\Delta U/kT}. \tag{35.14}$$

Le nombre d'atomes par unité de volume avec un spin vers le haut est

$$N_{\text{haut}} = ae^{-\mu_0 B/kt}, \tag{35.15}$$

et le nombre avec un spin vers le bas est

$$N_{\text{bas}} = ae^{+\mu_0 B/kt}. \tag{35.16}$$

On détermine la constante a par

$$N_{\text{haut}} + N_{\text{bas}} = N, \tag{35.17}$$

nombre total d'atomes par unité de volume. Nous obtenons donc

$$a = \frac{N}{e^{+\mu_0 B/kT} + e^{-\mu_0 B/kT}}. \tag{35.18}$$

Ce qui nous intéresse c'est le moment magnétique *moyen* le long de l'axe des z. Les atomes dont le spin est vers le haut apportent la contribution $-\mu_0$, et ceux dont le spin est vers le bas, $+\mu_0$; donc le moment moyen est

$$\langle\mu\rangle_{\text{moy}} = \frac{N_{\text{haut}}(-\mu_0) + N_{\text{bas}}(+\mu_0)}{N}. \tag{35.19}$$

Le moment magnétique par unité de volume M est alors $N\langle\mu\rangle_{\text{moy}}$. Appliquant les Eq. (35.15), (35.16), et (35.17), nous obtenons

$$M = N\mu_0 \frac{e^{+\mu_0 B/kT} - e^{-\mu_0 B/kT}}{e^{+\mu_0 B/kT} + e^{-\mu_0 B/kT}}. \tag{35.20}$$

Telle est la formule quantique de M pour les atomes dont $j = 1/2$. En passant, disons que cette formule peut s'écrire de façon plus concise à l'aide de la fonction tangente hyperbolique

$$M = N\mu_0 \tanh \frac{\mu_0 B}{kT}. \tag{35.21}$$

Sur la Fig. 35-7, on a tracé le graphe de M en fonction de B. Quand B devient très grand, la tangente hyperbolique tend vers 1 et M tend vers la valeur limite $N\mu_0$. Ainsi, pour des champs élevés, l'aimantation est *saturée*. Nous pouvons expliquer pourquoi; pour des champs assez élevés, les moments s'alignent tous dans la même direction. En d'autres termes, ils sont tous dans l'état de spin vers le bas, et chaque atome contribue le moment μ_0.

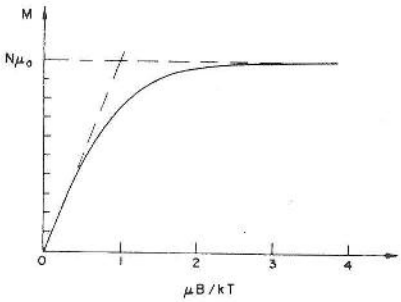


Fig. 35-7. Variation de l'aimantation paramagnétique en fonction du champ magnétique B.

Dans la plupart des cas normaux – disons, pour des moments typiques, des températures ambiantes, et des champs facilement accessibles (comme 10.000 gauss) – le rapport $\mu_0 B/kT$ est d'environ 0,02. Il faut descendre à de très basses températures pour observer la saturation. Pour des températures normales, nous pouvons couramment remplacer th x par x, et écrire

$$M = \frac{N\mu_0^2 B}{kT}. \tag{35.22}$$

Exactement comme nous l'avons vu en théorie classique, M est proportionnel à B. En fait, la formule est presque exactement la même, au facteur 1/3 près qui semble manquer. Mais nous devons encore relier le μ_0 de la formule quantique au μ qui figure dans le résultat classique, Eq. (35.9).

Ce qui figure dans la théorie classique, c'est $\mu^2 = \boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{\mu}$ le carré du vecteur moment magnétique, soit

$$\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{\mu} = \left(g\,\frac{q_e}{2m}\right)^2 \mathbf{J}\cdot\mathbf{J}. \tag{35.23}$$

Nous avons fait remarquer dans le chapitre précédent que vous pouviez très vraisemblablement trouver la réponse exacte à partir d'un calcul classique, en remplaçant $\mathbf{J}\cdot\mathbf{J}$ par $j(j+1)\hbar^2$. Dans notre exemple particulier, nous avons $j = \frac{1}{2}$, donc

$$j(j+1)\hbar^2 = \tfrac{3}{4}\hbar^2.$$

En substituant ceci à $\mathbf{J}\cdot\mathbf{J}$ dans l'Eq. (35.23), nous obtenons

$$\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{\mu} = \left(g\,\frac{q_e}{2m}\right)^2 \frac{3\hbar^2}{4},$$

soit, en fonction de μ_0 défini par l'Eq. (35.12),

$$\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{\mu} = 3\mu_0^2.$$

Substituant ceci à μ^2 dans la formule classique, l'Eq. (35.9) reproduit donc bien la formule quantique exacte, Eq. (35.22).

La théorie quantique du paramagnétisme s'étend facilement aux atomes de spin j quelconque. L'aimantation en faible champ est

$$M = Ng^2\,\frac{j(j+1)}{3}\,\frac{\mu_B^2 B}{kT}, \tag{35.24}$$

où

$$\mu_B = \frac{q_e\hbar}{2m} \tag{35.25}$$

est une combinaison de constantes ayant les dimensions d'un moment magnétique. La plupart des atomes ont des moments ayant grossièrement cette valeur. On l'appelle le *magnéton de Bohr*. Le moment magnétique de spin d'un électron vaut presque exactement un magnéton de Bohr.

35-5 Refroidissement par désaimantation adiabatique

Voici une application particulière très intéressante du paramagnétisme. Aux très basses températures il est possible d'aligner les aimants atomiques dans un champ intense. Il est alors possible de descendre à des températures *extrêmement* basses par un procédé appelé *désaimantation adiabatique*. Prenons un sel paramagnétique (par exemple, un sel contenant un certain nombre d'atomes de terres rares comme le nitrate d'ammonium et de praséodyme) et commençons par le refroidir avec de l'hélium liquide, à un ou deux degrés absolus, dans un champ magnétique intense. Alors, le facteur $\mu B/kT$ est plus grand que 1 – disons environ 2 ou 3. La plupart des spins sont alignés et l'aimantation est pratiquement saturée. Disons, par facilité, que le champ est très puissant et la température très basse, de sorte que presque tous les atomes sont alignés. Puis vous isolez thermiquement le sel (disons, en retirant l'hélium liquide, et en laissant un bon vide) et annulez le champ. La température du sel baisse beaucoup.

Or, si vous annulez le champ *brusquement*, les oscillations et les vibrations des atomes dans le réseau cristallin détruiront progressivement l'alignement des spins. Certains seront orientés vers le haut, d'autres vers le bas. Mais s'il n'y a pas de champ (et en négligeant les interactions entre les aimants atomiques, ce qui introduit une toute petite erreur), il ne faut aucune énergie pour retourner les aimants atomiques. Les spins pourront se répartir au hasard, sans aucune variation de l'énergie, et donc, sans aucune variation de température.

Imaginez cependant, qu'alors que les aimants atomiques sont dispersés par l'agitation thermique, il demeure un certain champ magnétique. Il faut alors fournir un certain travail pour les disperser dans le sens opposé du champ – *ils doivent fournir un certain travail contre le champ*. Ceci, en empruntant de l'énergie à l'agitation thermique, donc en faisant baisser la température. Donc, si le champ magnétique intense n'est pas supprimé trop rapidement, la température du sel va décroître – il est refroidi par désaimantation. Du point de vue de la mécanique quantique, quand le champ est intense tous les atomes sont dans l'état le plus bas, car la probabilité pour que l'un d'eux soit dans un état plus élevé, est infiniment petite. Mais quand on diminue le champ il est de plus en plus vraisemblable que les fluctuations thermiques projettent un atome dans un état plus élevé. Quand ceci a lieu, l'atome absorbe l'énergie $\Delta U = \mu_0 B$. Si on supprime donc le champ lentement les transitions magnétiques peuvent puiser leur énergie dans les vibrations thermiques du cristal, en le refroidissant. Il est ainsi possible d'abaisser une température de quelques degrés absolus, à une température de quelques millièmes de degrés.

Voudriez-vous obtenir encore plus froid? Il se trouve que la nature en fournit le moyen. Nous avons déjà fait remarquer qu'il y a aussi des moments magnétiques pour les noyaux atomiques. Nos formules du paramagnétisme s'appliquent tout aussi bien aux noyaux, si ce n'est que les moments des noyaux sont à peu près *un millier de fois plus petits*. [Ils sont de l'ordre de $q\hbar/2m_p$ où m_p est la masse du *proton*, ils sont donc plus petits dans le rapport des masses de l'électron et du proton.] Avec ces moments magnétiques, même à une température de 2°K, le facteur $\mu B/kT$ n'est que de l'ordre du millième. Mais si nous utilisons le procédé de désaimantation paramagnétique pour obtenir des températures de quelques millièmes de degré, $\mu B/kT$ devient un nombre voisin de 1 – à ces basses températures nous pouvons commencer à saturer les moments nucléaires. Ceci est une chance, car nous pouvons alors utiliser

la désaimantation adiabatique du magnétisme *nucléaire* pour atteindre des températures encore plus basses. Il est ainsi possible de procéder au refroidissement magnétique en deux étapes. Nous utilisons tout d'abord la désaimantation adiabatique des ions paramagnétiques pour atteindre quelques millièmes de degré. Puis nous nous servons de ce sel paramagnétique froid pour refroidir une substance douée d'un fort magnétisme nucléaire. Enfin, en supprimant le champ magnétique où se trouve cette substance, sa température va baisser encore jusqu'à un *millionième* de degré du zéro absolu – si nous avons procédé très soigneusement.

35-6 Résonance magnétique nucléaire

Nous avons dit que le paramagnétisme atomique est très faible et que le magnétisme nucléaire est encore mille fois plus petit. Cependant, il est relativement facile d'observer le magnétisme nucléaire grâce au phénomène de « résonance magnétique nucléaire ». Imaginons qu'on prenne une substance comme de l'eau, dans laquelle tous les spins des électrons se compensent exactement, de sorte que le moment magnétique résultant est nul. Les molécules auront encore un très faible moment magnétique, dû au moment magnétique nucléaire des noyaux d'hydrogène. Introduisons un petit échantillon d'eau dans un champ magnétique **B**. Comme les protons (de l'hydrogène) ont un spin 1/2, ils ont deux états d'énergie possibles. Si l'eau est en équilibre thermique, il y aura légèrement plus de protons dans leur état d'énergie le plus bas – avec leurs moments, orientés parallèlement au champ. Il y a un faible moment magnétique résultant, par unité de volume. Comme le moment d'un proton n'est qu'environ le millième d'un moment atomique, l'aimantation qui varie comme μ^2 – d'après l'Eq. (35.22) – ne vaut environ que le millionième du paramagnétisme atomique typique. (C'est pourquoi nous devons choisir une substance dépourvue de magnétisme atomique.) Si vous la calculez, la différence entre le nombre de protons dont le spin est vers le haut et vers le bas n'est que un sur 10^8, l'effet est donc réellement très faible! On peut quand même l'observer de la façon suivante.

Imaginons qu'on entoure l'échantillon d'eau d'une petite bobine qui crée un petit champ magnétique horizontal oscillant. Si le champ oscille à la fréquence ω_p, il va induire des transitions entre les deux états d'énergie – exactement comme nous l'avons décrit dans l'expérience de Rabi, au paragraphe 35-3. Quand un proton saute d'un état d'énergie plus élevé, vers un plus bas, il libère l'énergie $\mu_z B$ qui, nous l'avons vu, est égale à $\hbar\omega_p$. S'il saute de l'état d'énergie le plus bas vers le plus élevé, il *absorbe* l'énergie $\hbar\omega_p$ aux dépens de la bobine, comme il y a légèrement plus de protons dans l'état le plus bas que dans le plus élevé, il y aura au total une *absorption* d'énergie aux dépens de la bobine. Bien que l'effet soit très faible, la légère absorption d'énergie peut être observée grâce à un amplificateur électronique sensible.

Tout comme dans l'expérience du jet moléculaire de Rabi l'absorption d'énergie ne sera perceptible que si le champ oscillant est en résonance, c'est-à-dire si

$$\omega = \omega_p = g\left(\frac{q_e}{2m_p}\right)B.$$

Il est souvent plus commode de rechercher la résonance en faisant varier B et en laissant ω fixe. L'absorption d'énergie apparaît évidemment quand

$$B = \frac{2m_p}{g\,q_e}\,\omega.$$

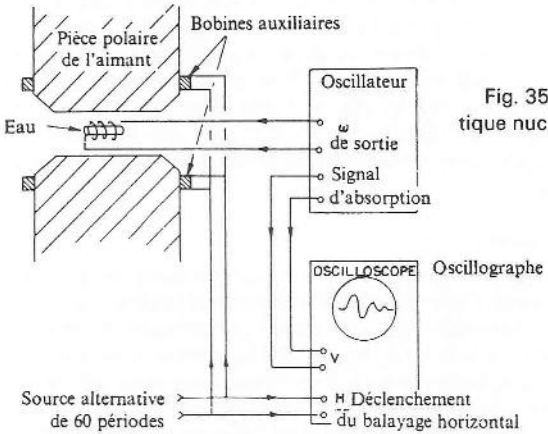


Fig. 35-8. Appareil de résonance magnétique nucléaire.

On a représenté sur la Fig. 35-8 un appareil typique de résonance magnétique nucléaire. Un oscillateur à haute fréquence alimente une petite bobine placée dans l'entrefer d'un gros électro-aimant. Deux petites bobines auxiliaires entourant les pièces polaires sont alimentées par un courant de 60 cycles par seconde de sorte que le champ magnétique est « balayé » autour de sa valeur moyenne avec une très petite amplitude. A titre d'exemple, disons que le courant principal dans l'aimant est fixé de façon à créer un champ de 5000 gauss, et que les bobines auxiliaires créent une variation de ± 1 gauss autour de cette valeur. Si l'oscillateur est réglé à 21,2 mégacycles par seconde il entrera alors en résonance avec le proton chaque fois que le champ passera par la valeur 5000 gauss [en utilisant l'Eq. (34.13) avec $g = 5{,}58$, pour le proton].

On s'arrange pour que le circuit de l'oscillateur fournisse un signal de sortie supplémentaire, proportionnel à toute *variation* de la puissance fournie absorbée aux dépens de l'oscillateur. Ce signal est branché sur l'amplificateur de déviation verticale d'un oscillographe. Le balayage horizontal de l'oscillographe est déclenché une fois par période du champ de balayage. (Plus généralement, la déviation horizontale doit suivre proportionnellement le champ de balayage.)

Avant que l'échantillon d'eau soit disposé à l'intérieur de la bobine à haute fréquence, la puissance fournie par l'oscillateur a une certaine valeur. (Elle ne change pas en présence du champ magnétique.) Mais quand une petite bouteille d'eau est placée dans la bobine, un signal apparaît sur l'oscillographe, comme on le voit sur la figure. Nous voyons une image de la puissance absorbée par le retournement des protons!

Dans la pratique, il est difficile de savoir comment régler à 5000 gauss exactement le champ de l'aimant principal. On procède en ajustant le courant dans le gros électro-aimant jusqu'à ce que le signal de résonance apparaisse sur l'oscillographe. Il se trouve que cela est actuellement le moyen le plus commode de mesurer avec précision l'intensité d'un champ magnétique. Évidemment, il a fallu que *quelqu'un* mesure avec précision le champ magnétique et la fréquence pour déterminer le g du proton. Mais maintenant que ceci a été fait, un appareil de résonance de protons, comme celui de la figure peut être utilisé comme un « magnétomètre à résonance protonique ».

Disons un mot de la forme du signal. Si nous devions faire balayer le champ magnétique très lentement, nous pourrions nous attendre à une courbe de résonance normale. L'énergie absorbée accuserait un maximum quand ω_p atteindrait exactement la fréquence de l'oscillateur. Il y aurait une certaine absorption aux fréquences voisines car tous les protons ne sont pas exactement dans le même champ – et des champs différents impliquent des fréquences de résonance légèrement différentes.

On peut se demander, incidemment, si à la fréquence de résonance, on doit vraiment voir un signal. Est-ce qu'on ne devrait pas penser que le champ de haute fréquence égalise les populations des deux états – de sorte qu'il n'y aurait aucun signal sauf quand on introduirait l'eau pour la première fois? Pas tout à fait, car, bien que nous *tentions* d'égaliser les deux populations, l'agitation thermique, pour sa part, essaye de maintenir le rapport convenable relatif à la température T. Si nous nous plaçons à la résonance, la puissance absorbée par les noyaux est exactement égale à celle dissipée en agitation thermique. Il y a cependant, un «contact thermique» relativement faible entre les moments magnétiques des protons et les mouvements atomiques. Les protons sont relativement isolés enfouis au centre des distributions électroniques. Donc, en eau pure, le signal de résonance, est en fait généralement trop petit pour être observé. Pour augmenter l'absorption, il faut augmenter le «contact thermique». Ce qui est en général fait par addition, d'un peu d'oxyde de fer à l'eau. Les atomes de fer ressemblent à des petits aimants. Quand ils gigotent dans leur danse thermique, ils créent de très petits champs magnétiques variables et saccadés, sur les protons. Ces champs variables «accouplent» les aimants protoniques aux vibrations atomiques et tendent à établir un équilibre thermique. C'est par ce «couplage» que les protons de plus haute énergie peuvent perdre leur énergie et être ainsi de nouveau capables d'absorber l'énergie de l'oscillateur.

Dans la pratique, le signal de sortie dans un appareil à résonance nucléaire ne ressemble pas à une courbe de résonance normale. C'est en général un signal plus compliqué, avec des oscillations – comme celui tracé sur la figure. Ces formes de signaux sont dues à des champs variables. L'explication doit en être donnée en termes de mécanique quantique, mais on peut montrer que dans ces expériences les idées classiques des mouvements de précession conduisent toujours à la réponse exacte. D'un point de vue classique, nous dirions que lorsque nous arrivons à la résonance, nous commençons à faire tourner de nombreux aimants nucléaires de façon synchrone. Ce faisant, nous les faisons précesser *ensemble*! Ces aimants nucléaires, tournant tous ensemble, créent une f.é.m. d'induction dans la bobine de l'oscillateur, à la fréquence ω_p. Mais comme le champ croît avec le temps, la fréquence de précession croît aussi, et la tension induite atteint rapidement une fréquence un petit peu plus élevée que la fréquence de l'oscillateur. Comme la f.é.m. induite est alternativement en phase et hors de phase avec l'oscillateur, la puissance «absorbée» est alternativement positive et négative. Sur l'oscillographe nous voyons donc les battements entre la fréquence des protons et la fréquence de l'oscillateur. Comme les fréquences des protons ne sont pas toutes identiques (différents protons se trouvent dans des champs légèrement différents), et sans doute aussi en raison de la perturbation apportée dans l'eau par l'oxyde de fer, les moments qui précessent librement sont vite déphasés, et le signal de battement disparaît.

Ces phénomènes de résonance magnétique ont été employés de nombreuses façons comme outils pour découvrir de nouvelles choses sur la matière – surtout en chimie et en physique nucléaire. Il va sans dire que les valeurs numériques des moments

magnétiques des noyaux nous renseignent sur leur structure. En chimie, on a tiré beaucoup de renseignements de la structure (ou de la forme) des résonances. En raison des champs magnétiques créés par les noyaux voisins, la position exacte d'une résonance nucléaire est un peu déplacée en fonction du milieu dans lequel se trouve un noyau donné. La mesure de ces déplacements permet de déterminer quels sont les atomes voisins de quels autres, et aide à élucider les détails de la structure des molécules. Tout aussi importante est la résonance des spins électroniques des radicaux libres. Bien qu'ils ne soient pas présents en très grande quantité à l'équilibre, ces radicaux constituent souvent des états intermédiaires dans les réactions chimiques. Une mesure d'une résonance de spins électroniques est un test fin de la présence de radicaux libres et est souvent la clé dans la compréhension du mécanisme de certaines réactions chimiques.

Index alphabétique

Absorption de la lumière, 171
Accepteur, 281
Adjoint, 229
Adjoint hermitique, 424
Ammoniac, maser à, 153
  molécule de, 147
  états de la molécule, 153
Amplitude diffusée, 273
Amplitudes, 16, 134
  dépendance d'espace des, 261
  dépendance en temps des, 115
  de probabilité, 31, 316
  en interférence, 84
  transformation des, 194
Antimatière, 221
Antiparticule, 217
Antiproton, 217
Approximation des particules indépendantes, 295
Argon, 418

Bande de conduction, 276
Baryons, 217
Benzène, molécule de, 187, 304
Bohr, rayon de, 25, 398
Boltzmann, constante de, 280
Bore, 418
Born, M., 1, 28, 451
Bose, particules de, 48, 303
Butadiène, molécule de, 309

Charge électrique, densité de, 428
Chlorophylle, molécule de, 311
Colorants, 10 190
Commutation, règle de, 440
Configuration électronique, 417
Conservation,
  de l'énergie potentielle, 122
  de l'étrangeté, 216
Constante de Boltzmann, 280
Constante de Planck, 14
Corps noir, spectre du, 59
Courant électrique, densité de, 451
Cristal, diffusion par un, 21
Cristal ferromagnétique, 295

Densité de charge électrique, 451
  de courant électrique, 451
  de probabilité, 323
Diagramme d'énergie, 276
  des niveaux d'énergie, 279
Diamagnétisme du diamant, 275
Diffusion par un cristal, 21
Dirac, P., 136, 240
Dipôle électrique, élément de matrice du, 173
Distribution de probabilité, 322
Donneur, 281
Doppler, effet, 24, 243

Echange de spin, opérateur de Paul, 247
Effet Doppler, 24, 243
  Hall, 284
  Josephson, 468
  Meissner, 454
  Zeeman, 244
Electron, 1
Elément de matrice du dipôle électrique, 173
Energie, diagramme de, 276
  diagramme des niveaux de, 279
  niveaux de, 26, 242
Energie potentielle, conservation de, 122
Energie de Rydberg, 178, 398
Equation de Schrödinger, 320, 326, 405, 444
Etat excité, 367
  fondamental, 116

stationnaire, 115, 229
Etats de base, 81, 232
de base du monde, 140
d'énergie définie, 260
dépendant du temps, 264
propres, 229
systèmes à deux, 174, 199
Ethylène, molécule de, 305
Etrangeté, 216
Exciton, 269
Exclusion, principe de, 66

Fluor, 418
Fonction d'onde, 321
signification de la, 451
Fonction de redressement, 290
Fonctions de Legendre, 407
Force centrifuge nucléaire, 181
Forces nucléaires, 181

Gallium, 419
Gauss, théorème de, 419

Hall, effet, 284
Hamiltonienne, matrice, 146
Harmonique sphérique, 395
Heisenberg, W., 1, 11, 14, 28, 423
Hélium, 415
Hélium liquide, 65
Hermitique, adjoint, 424
Hydrogène, 415
atome de, 395
fonctions d'onde de, 412
ion moléculaire, 174
molécule de, 184
structure hyperfine de, 232

Identiques, particules, 31, 48
Impulsion, 17
cinématique, 449
dynamique, 449
mv, 449
p, 449
Impulsion, opérateur de, 432
Incertitude, principe de, 11, 14, 27
Interaction spin-orbite, 315
Interférence, amplitudes en, 84
ondes en, 5
Interférences entre deux fentes, 36

Jonction Josephson, 468
Jonction semi-conductrice, 286

Krypton, 419

Laser, 165
Legendre, fonctions de, 407
Limite classique, 127
Lithium, 416
Lois de la mécanique quantique, 256
Lumière, absorption de la, 171

Magenta, 185
Maser à ammoniac, 153
Masse effective, 265
Matrice, 77
de rotation, 98
hamiltonienne, 147
unité, 201
Matrices de spin de Pauli, 199
Matrices sigma, 201, 235, 236
Mécanique quantique, 1, 16, 31
lois de la, 256
Meissner, effet, 454
Méson K neutre, 216
Molécule d'ammoniac, 147
états de, 153
Molécule de benzène, 187, 304
de butadiène, 309
de chlorophylle, 311
d'éthylène, 305
Moment cinétique, 438
cinétique orbital, 406
Moments cinétiques, 438
composition des, 153
Moments magnétiques, 204

Néon, 419
Newton, I., 1
Nishijima, 216
Niveaux d'énergie, 26, 241
diagramme des, 279
Nombres quantiques, 251

Ondes de spin, 295
Ondes en interférence, 5
Ondes, paquet d', 264
Opérateur algébrique, 421
Opérateur d'échange de spin de Pauli, 247
Opérateur impulsion, 432
Opérateurs, 139, 421

Paires électron-trou, 280
Pais, A., 216
Paquet d'ondes, 264
Particules de Bose, 48, 303
de Fermi, 48
de spin un, 71
de spin un demi, 94, 232
identiques, 31, 48
indépendantes, approximation des, 295
Pauli, matrices de spin, 199
Photon, 10, 57
états de polarisation du, 211
Pion neutre, 182
Planck, constante de, 14
Porteurs, négatifs, 277
positifs, 277
Potassium, 419
Potentiel de Yukawa, 182
Précession des particules de spin un demi, 129
Principe d'exclusion, 66
d'incertitude, 11 , 14, 27
Probabilité, amplitudes de, 31, 316
densité de, 323
distribution de, 322

Quantification du flux, 457

Raie à vingt et un centimètres, 243
Rayon de Bohr, 25, 398
Règle de commutation, 440
Réseau à une dimension, 256
à trois dimensions, 266
Réseau cristallin, propagation dans, 256
imperfections d'un, 269
Résonance quantique, 194
Rotation, matrice de, 98
Rydberg (unité), 25

Schrödinger, E., 1, 28, 31, 443 466
Schrödinger, équation de, 320, 326, 405, 444
Semi-conducteurs, 14
impurs, 281
type n, 282
type p, 282
Sodium, 418
Solution à symétrie sphérique, 397
Spectre du corps noir, 59
Spin, ondes de, 295
Spin orbite, interaction, 315
Spin un demi, particules de, 94, 232
Spin un, particules de, 71
Stern-Gerlach, appareil de, 71
Structure hyperfine de l'hydrogène, 232
Supra-conductivité, 452
Systèmes à deux états, 174, 199

Table périodique, 414
Théorème de Gauss, 419
Transformation des amplitudes, 94
Transistor, 292
Triphényl cyclopropenyl, 313

Unité, matrice, 201

Valeurs propres, 229
Vecteur, 134
Vecteur d'état, 135
décomposition du, 136

Yukawa, potentiel de, 182

Zeeman, effet, 244
Zinc, 419